

SEKINE, Chizu et al.

Feb. 6, 2002

BSKB, LLP

(703) 205-8000

3349-106P

2 of 3

日 本 国 特 許 庁
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office

出 願 年 月 日

Date of Application:

2001年 2月14日

出 願 番 号

Application Number:

特願2001-037311

出 願 人

Applicant(s):

住友化学工業株式会社

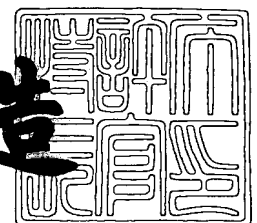
JC828 U.S. PTO
10/067871



2001年 9月 6日

特 許 庁 長 官
Commissioner,
Japan Patent Office

及 川 耕 造



出証番号 出証特2001-3082463

【書類名】 特許願

【整理番号】 P01-139

【提出日】 平成13年 2月14日

【あて先】 特許庁長官殿

【発明者】

 【住所又は居所】 茨城県つくば市北原 6 住友化学工業株式会社内

 【氏名】 関根 千津

【発明者】

 【住所又は居所】 茨城県つくば市北原 6 住友化学工業株式会社内

 【氏名】 石飛 昌光

【発明者】

 【住所又は居所】 茨城県つくば市北原 6 住友化学工業株式会社内

 【氏名】 藤沢 幸一

【特許出願人】

 【識別番号】 000002093

 【氏名又は名称】 住友化学工業株式会社

【代理人】

 【識別番号】 100081514

 【弁理士】

 【氏名又は名称】 酒井 一

【選任した代理人】

 【識別番号】 100082692

 【弁理士】

 【氏名又は名称】 蔵合 正博

【手数料の表示】

 【予納台帳番号】 007010

 【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

 【物件名】 明細書 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 0012809

【その他】 国等の委託研究の成果に係る特許出願（平成 1 1 年度新エネルギー・産業技術総合開発機構「電子デバイス基盤技術開発事業（縮小 X 線露光プロセス技術とアクティブ反射構造形成）」委託研究、産業活力再生特別措置法第 3 0 条の適用を受けるもの

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 フェニルアセチレン構造及び重合性基を有する化合物、液晶性組成物、重合物、光学異方体及び光学又は液晶素子

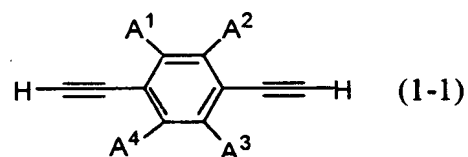
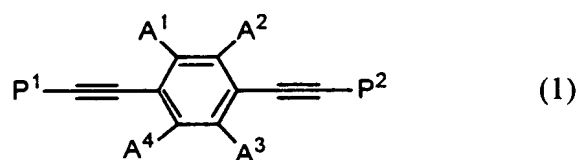
【特許請求の範囲】

【請求項 1】 式(1)で示される化合物であり、分子軌道法計算により得られる、式(1-1)～(1-3)で示される式(1)における各部分の最高被占軌道(HOMO)のエネルギー差 ΔE が下記条件を満たし、かつ同様の方法で算出した式(1)で表される分子の分極率異方性 $\Delta \alpha$ が500(原子単位)以上であることを特徴とするフェニルアセチレン構造及び重合性基を有する化合物。

$$\Delta E = |E_{1-1} - (E_{1-2} + E_{1-3}) / 2| \geq 0.3 \text{ 電子ボルト}$$

(ただし、 E_{1-1} 、 E_{1-2} 及び E_{1-3} は、各々式(1-1)、(1-2)及び(1-3)で示される式(1)における各部分の分子軌道法で計算したHOMOのエネルギー値を示す。)

【化 1】

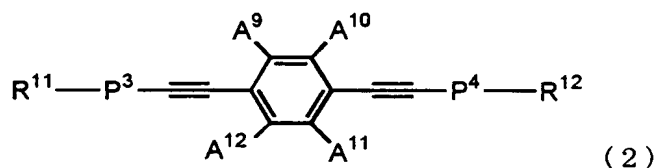


(式中、 $A^1 \sim A^4$ は、それぞれ独立に水素原子、フッ素原子、フッ素原子で置換されていてもよい炭素数1～10のアルキル基又はアルコキシ基を表す。 P^1 及び P^2 は上記HOMOエネルギーと分極率の条件を満たしていれば特に化学構造は限定されない。ただし、 P^1 及び P^2 の少なくとも一方は、アクリレート基又は

メタクリレート基を末端に有する。)

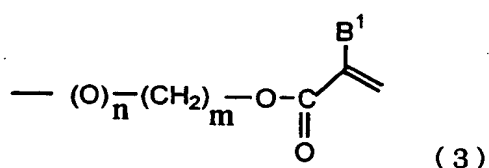
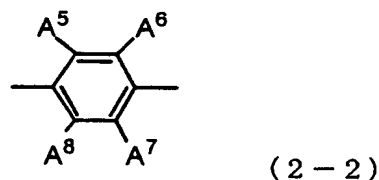
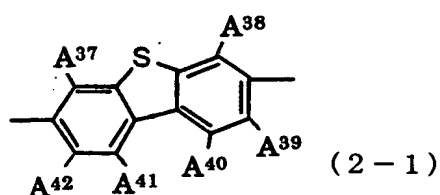
【請求項2】 式(2)で示される、フェニルアセチレン構造及び重合性基を有する化合物。

【化2】



(式(2)中、 $\text{A}^9 \sim \text{A}^{12}$ は、それぞれ独立に水素原子、フッ素原子、フッ素原子で置換されていてもよい炭素数1～10のアルキル基又はアルコキシ基を表す。 P^3 及び P^4 は、式(2-1)又は(2-2)を示し、少なくとも一方は式(2-1)を示す(但し、式(2-1)中 $\text{A}^{37} \sim \text{A}^{42}$ 及び式(2-2)中 $\text{A}^5 \sim \text{A}^8$ は、それぞれ独立に水素原子、フッ素原子、フッ素原子で置換されていてもよい炭素数1～10のアルキル基又はアルコキシ基を表す。))。 R^{11} 及び R^{12} は、それぞれ独立に水素原子、フッ素原子、シアノ基、 $-\text{SF}_5$ 、 $-\text{NCS}$ 、 $4-\text{R}^{23}$ -(シクロアルキル)基、 $4-\text{R}^{23}$ -(シクロアルケニル)基、 $\text{R}^{24}-(\text{O})_q$ 基又は式(3)で表される基を示す(但し、 R^{23} は水素原子、直鎖もしくは分枝のフッ素原子で置換されていてもよい炭素数1～12のアルキル基を示し、 R^{24} は直鎖もしくは分枝のフッ素原子で置換されていてもよい、炭素数1～12のアルキル基、炭素数3～12のアルケニル基又はアルキニル基を示す。 q は0又は1を示す。また、式(3)中、 n は0又は1である。 m は1～20の整数である。 B^1 は水素原子又はメチル基を示す。))。 R^3 及び R^4 が共に式(3)で表される基である場合は、各々で n 、 m 及び B^1 は同じでなくてもよく、 R^3 及び R^4 の少なくとも一方は式(3)で表される基である。)

【化 3】



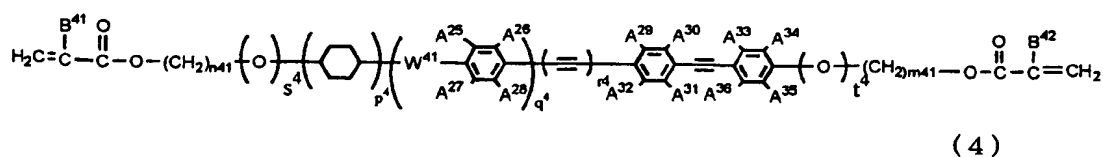
【請求項 3】 式(2)において、 $A^9 \sim A^{12}$ がアルキル基の場合、炭素数が 2 以上であることを特徴とする請求項 2 記載の化合物。

【請求項 4】 請求項 1 記載の式(1)で示される化合物を含むことを特徴とする液晶性組成物。

【請求項 5】 請求項 2 記載の式(2)で示される化合物を含むことを特徴とする液晶性組成物。

【請求項 6】 式(4)～(7)で示される液晶性化合物の少なくとも 1 種を更に含むことを特徴とする請求項 4 又は 5 記載の液晶性組成物。

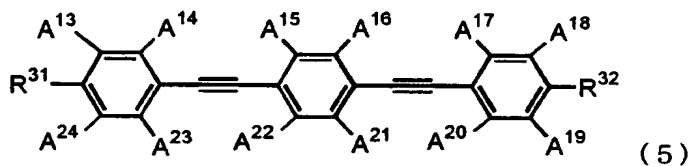
【化 4】



(式(4)中、 $A^{25} \sim A^{36}$ は、それぞれ独立に水素原子、フッ素原子、フッ素原子で置換されていてもよい炭素数 1～10 のアルキル基又はアルコキシ基を示す。 B^{41} 及び B^{42} は、各々水素原子又はメチル基を表す。 p^4 、 q^4 、 r^4 、 s^4 及び t

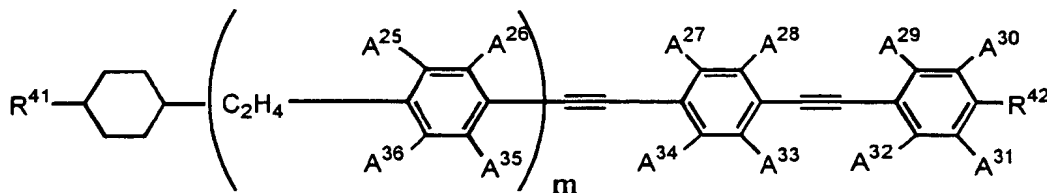
⁴は各々0又は1である。但し、 $q^4=0$ の場合、 $A^{29} \sim A^{36}$ の少なくとも1つはフッ素原子で置換されていてもよい炭素数1～10のアルキル基又はアルコキシ基を示す。また、 m^{41} 、 n^{41} はそれぞれ0～14の整数であるが、 s^4 が1のとき n^{41} は0でなく、 t^4 が1のとき m^{41} が0にはならない。 W^{41} は、単結合、 $-CH_2CH_2-$ 又は $-C \equiv C-$ を表す。)

【化5】



(式(5)中、 $A^{13} \sim A^{24}$ は、それぞれ独立に水素原子、フッ素原子、フッ素原子で置換されていてもよい炭素数1～10のアルキル基又はアルコキシ基を示し、少なくとも1つはフッ素原子で置換されていてもよい炭素数1～10のアルキル基又はアルコキシ基である。 R^{31} 及び R^{32} は、それぞれ独立に水素原子、フッ素原子、シアノ基、 $-SF_5$ 、 $-NCS$ 、 $4-R^{33}$ -(シクロアルキル)基、 $4-R^{33}$ -(シクロアルケニル基)又は $R^{34}-(O)q^{31}$ 基を示す(但し、 R^{33} は水素原子、直鎖もしくは分枝のフッ素原子で置換されていてもよい炭素数1～12のアルキル基を示し、 R^{34} は直鎖もしくは分枝のフッ素原子で置換されていてもよい炭素数1～12のアルキル基を示す。 q^{31} は0又は1を示す)。

【化6】

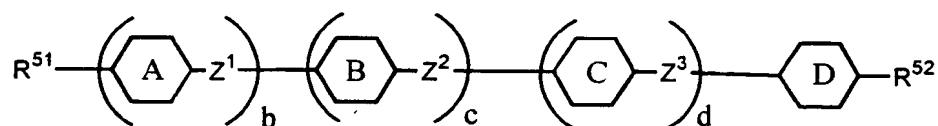


(6)

(式(6)中、 $A^{25} \sim A^{36}$ は、それぞれ独立に水素原子、フッ素原子又は炭素数1～10のアルキル基を示す。 m は0又は1である。 R^{41} は水素原子、直鎖もしくは

は分枝のフッ素原子で置換されていても良い炭素数1～12のアルキル基を示す。 R^{42} は、 R^{41} 、フッ素原子、シアノ基、 $4-R^{43}$ -(シクロアルキル)基、 $4-R^{43}$ -(シクロアルケニル基)又は $R^{44}-(O)q^{41}$ 基を示す(但し、 R^{43} は水素原子、直鎖もしくは分枝のフッ素原子で置換されていてもよい炭素数1～12のアルキル基を示し、 R^{44} は直鎖もしくは分枝のフッ素原子で置換されていてもよい炭素数1～12のアルキル基を示す。 q^{41} は0又は1を示す)。

【化7】

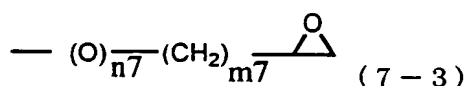
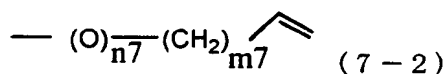
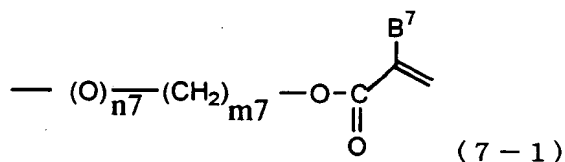


(7)

(式(7)中、環A、環B、環C及び環Dは、それぞれ独立に、1,4-フェニレン、1,4-シクロヘキシレン、1,4-シクロヘキセニレン、4,1-シクロヘキセニレン、2,5-シクロヘキセニレン、5,2-シクロヘキセニレン、3,6-シクロヘキセニレン、6,3-シクロヘキセニレン、2,5-ピリミジンジイル、5,2-ピリミジンジイル、2,5-ピリジンジイル、5,2-ピリジンジイル、2,5-ジオキサジイル、もしくは5,2-ジオキサジイルを示し、環A、環B、環C及び環D上の水素原子はフッ素原子に置換されていてもよい。 R^{51} 及び R^{52} は水素原子、フッ素原子、フルオロメチル基、ジフルオロメチル基、トリフルオロメチル基、フルオロメトキシ基、ジフルオロメトキシ基、トリフルオロメトキシ基、シアノ基、炭素数1～12のアルキル基、炭素数3～12のアルケニル基、炭素数3～12のアルキニル基、炭素数1～12のアルコキシ基、炭素数3～12のアルケニルオキシ基、炭素数3～12のアルキニルオキシ基、炭素数2～16のアルコキシアルキル基、炭素数3～16のアルコキシアルケニル基、式(7-1)で表される基、式(7-2)で表される基又は式(7-3)で表される基を示す(但し、式(7-1)～(7-3)中、 m^7 は1～12の整数、 n^7 は0または1を表す)。これらのアルキル基、アルケニル基、アルキニル基中の少なくとも1つのメチレン基は、酸素原子、イオウ原子又はケイ素原子で置換されてもよく、直鎖または分岐のどちらでもよい。 Z^1 、 Z^2 及び Z^3 はそれぞれ独

立に、 $-\text{COO}-$ 、 $-\text{OCO}-$ 、 $-\text{OCH}_2-$ 、 $-\text{CH}_2\text{O}-$ 、炭素数 1～5 のアルキレン基、炭素数 2～5 のアルケニレン基、炭素数 2～5 のアルキニレン基もしくは単結合を示す。b、c 及び d は、それぞれ独立に 0 又は 1 であり、かつ $b + c + d \geq 1$ を満たす。)

【化 8】



【請求項 7】 請求項 1 記載の式(1)で示される化合物の 1 種を重合してなる単独重合物。

【請求項 8】 請求項 2 記載の式(2)で示される化合物の 1 種を重合してなる単独重合物。

【請求項 9】 請求項 4～6 のいずれか 1 項記載の液晶性組成物を重合してなる共重合物。

【請求項 10】 請求項 1 記載の化合物、請求項 7 記載の単独重合物及び請求項 9 記載の共重合物からなる群より選択される少なくとも 1 種と、請求項 1 記載の化合物以外の、メタアクリレートエステル、アクリレートエステル、エポキシ及びビニルエーテルからなる群より選択される少なくとも 1 種のモノマー化合物とを含む液晶性組成物。

【請求項 11】 式(4)～(7)で示される液晶性化合物の少なくとも 1 種を更に含むことを特徴とする請求項 10 記載の液晶性組成物。

【請求項 12】 請求項 10 又は 11 記載の液晶性組成物を重合してなる共重合物。

【請求項 13】 請求項 2 記載の化合物、請求項 8 記載の単独重合物及び請

求項 9 記載の共重合物からなる群より選択される少なくとも 1 種と、請求項 2 記載の化合物以外の、メタアクリレートエステル、アクリレートエステル、エポキシ及びビニルエーテルからなる群より選択される少なくとも 1 種のモノマー化合物とを含む液晶性組成物。

【請求項 1 4】 式(4)～(7)で示される液晶性化合物の少なくとも 1 種を更に含むことを特徴とする請求項 1 3 記載の液晶性組成物。

【請求項 1 5】 請求項 1 3 又は 1 4 記載の液晶性組成物を重合してなる共重合物。

【請求項 1 6】 請求項 1 記載の化合物、請求項 7 記載の単独重合物、請求項 9 記載の共重合物、請求項 1 0 記載の液晶性組成物及び請求項 1 2 記載の共重合物からなる群より選択される少なくとも 1 種を用いてなることを特徴とする光学異方体。

【請求項 1 7】 請求項 2 記載の化合物、請求項 8 記載の単独重合物、請求項 9 記載の共重合物、請求項 1 3 記載の液晶性組成物及び請求項 1 5 記載の共重合物からなる群より選択される少なくとも 1 種を用いてなることを特徴とする光学異方体。

【請求項 1 8】 請求項 1 記載の化合物、請求項 7 記載の単独重合物、請求項 9 記載の共重合物、請求項 1 0 記載の液晶性組成物及び請求項 1 2 記載の共重合物からなる群より選択される少なくとも 1 種を用いてなることを特徴とする光学又は液晶素子。

【請求項 1 9】 請求項 2 記載の化合物、請求項 8 記載の単独重合物、請求項 9 記載の共重合物、請求項 1 3 記載の液晶性組成物及び請求項 1 5 記載の共重合物からなる群より選択される少なくとも 1 種を用いてなることを特徴とする光学又は液晶素子。

【発明の詳細な説明】

【0 0 0 1】

【発明の属する技術分野】

本発明は、光学、表示、記録材料、また液晶デバイスに用いられる光学補償板や偏光素子材料、反射板、散乱板、輝度向上フィルム、カラー化機能を有するフ

イルム、あるいは液晶表示素子に用いられる液晶材料の配合成分として有用である、フェニルアセチレン構造及び重合性基を有する新規な化合物、液晶性組成物、重合物、光学異方体及び光学又は液晶素子に関する。

【0002】

【従来の技術】

近年、液晶性物質は、TNモード、STNモード等のディスプレイのスイッチング素子部分だけでなく、配向性及び屈折率等の光学的異方性を利用した、位相差板、偏光板、偏光プリズム、ビームスプリッター、反射板、ホログラフィック素子、カラーセパレーター、各種光学フィルター等への応用が検討されている。そして、表示素子の高性能化は、情報化社会の進展に伴い不可欠となっている。

このような液晶材料から成る光学異方体の作製を可能にする技術として、例えば、重合性官能基を有する液晶性化合物又はそのような化合物を含む重合性液晶性組成物を液晶状態で紫外光又は可視光を照射することによって光重合させる方法が知られている。即ち、安定した光学機能を得るために、液晶状態における液晶分子の配向状態を半永久的に固定化した重合物とするのである。

重合性官能基を有する液晶性化合物としては、最近では特開平11-6534号公報、特開平11-80090号公報等に記載されているものが知られている。前者は主にフェニルベンゾエート骨格を有する化合物、後者はフェニルベンゾエート、シクロヘキシルフェニル、トラン骨格を有する化合物で、特に Δn が高い骨格構造をもつものではない。

一方、屈折率異方性が比較的大きい液晶としては、最近では特開平2-83340号公報、特開平9-216841号公報等に記載されている、共役系化合物が知られている。しかし、これらは、屈折率異方性が十分大きくない、他液晶への溶解性が低い等の課題があり、また光重合性を有するものではない。

通常、屈折率異方性を大きくするためには、パイ電子共役系を長くすることが知られているが、このような化合物は紫外、可視域の吸収スペクトルの波長が長波長側にシフトし、場合によっては化合物が著しく着色するという問題がある。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】

本発明の目的は、大きい屈折率異方性を有し、他の液晶と混合し易く、かつ光に対する安定性がより有利で、紫外域の吸収波長が実用上問題ない程度に短い、フェニルアセチレン構造及び重合性基を有する新規な化合物、液晶デバイスに用いられる光学補償板や偏光素子材料、反射板、散乱板、カラー化機能を有するフィルムに有用な、重合物、液晶性組成物、光学異方体及び光学又は液晶素子を提供することにある。

【0004】

【課題を解決するための手段】

本発明者らは、上記課題を解決するため鋭意検討を加えた結果、ある種のフェニルアセチレン重合性化合物が十分大きな屈折率異方性を有し、かつ紫外域の吸収スペクトルの波長が実用上問題ない程度に短く、上記課題を解決することを見出し、本発明を完成するに至った。

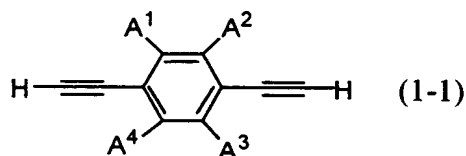
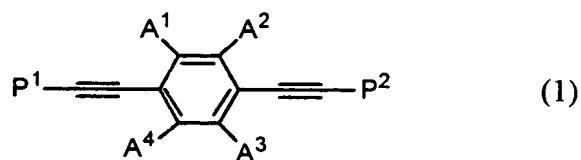
即ち、本発明によれば、式(1)で示される化合物であり、分子軌道法計算により得られる、式(1-1)～(1-3)で示される式(1)における各部分の最高被占軌道(HOMO)のエネルギー差 ΔE が下記条件を満たし、かつ同様の方法で算出した式(1)で表される分子の分極率異方性 $\Delta\alpha$ が500(原子単位)以上であることを特徴とするフェニルアセチレン構造及び重合性基を有する化合物が提供される。

$$\Delta E = |E_{1-1} - (E_{1-2} + E_{1-3}) / 2| \geq 0.3 \text{ 電子ボルト}$$

(ただし、 E_{1-1} 、 E_{1-2} 及び E_{1-3} は、各々式(1-1)、(1-2)及び(1-3)で示される式(1)における各部分の分子軌道法で計算したHOMOのエネルギー値を示す。)

【0005】

【化 9】

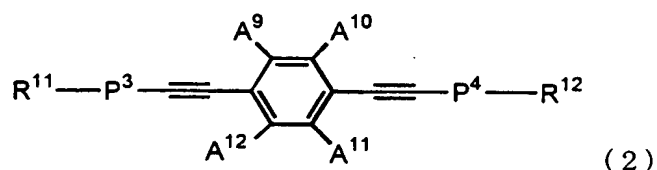


(式中、 $\text{A}^1 \sim \text{A}^4$ は、それぞれ独立に水素原子、フッ素原子、フッ素原子で置換されていてもよい炭素数 1 ～ 10 のアルキル基又はアルコキシ基を表す。 P^1 及び P^2 は上記 HOMO エネルギーと分極率の条件を満たしていれば特に化学構造は限定されない。ただし、 P^1 及び P^2 の少なくとも一方は、アクリレート基又はメタクリレート末端に有する。)

また本発明によれば、式(2)で示される、フェニルアセチレン構造及び重合性基を有する化合物が提供される。

【0 0 0 6】

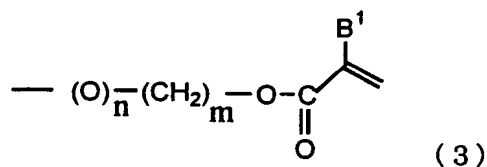
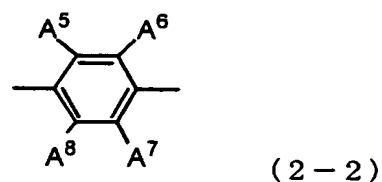
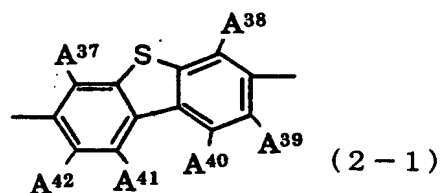
【化 1 0】



(式(2)中、 $\text{A}^9 \sim \text{A}^{12}$ は、それぞれ独立に水素原子、フッ素原子、フッ素原子で置換されていてもよい炭素数 1 ～ 10 のアルキル基又はアルコキシ基を表す。 P^3 及び P^4 は、式(2-1)又は(2-2)を示し、少なくとも一方は式(2-1)を示

す(但し、式(2-1)中 $A^{37} \sim A^{42}$ 及び式(2-2)中 $A^5 \sim A^8$ は、それぞれ独立に水素原子、フッ素原子、フッ素原子で置換されていてもよい炭素数1~10のアルキル基又はアルコキシ基を表す。)。 R^{11} 及び R^{12} は、それぞれ独立に水素原子、フッ素原子、シアノ基、 $-SF_5$ 、 $-NCS$ 、 $4-R^{23}$ -(シクロアルキル)基、 $4-R^{23}$ -(シクロアルケニル)基、 $R^{24}-(O)_q$ 基又は式(3)で表される基を示す(但し、 R^{23} は水素原子、直鎖もしくは分枝のフッ素原子で置換されていてもよい炭素数1~12のアルキル基を示し、 R^{24} は直鎖もしくは分枝のフッ素原子で置換されていてもよい、炭素数1~12のアルキル基、炭素数3~12のアルケニル基又はアルキニル基を示す。 q は0又は1を示す。また、式(3)中、 n は0又は1である。 m は1~20の整数である。 B^1 は水素原子又はメチル基を示す。)。 R^3 及び R^4 が共に式(3)で表される基である場合は、各々で n 、 m 及び B^1 は同じでなくてもよく、 R^3 及び R^4 の少なくとも一方は式(3)で表される基である。)

【化11】



【0007】

更に本発明によれば、前記式(1)又は(2)で示される化合物を含む液晶性組成物が提供される。

更にまた本発明によれば、前記式(1)又は(2)で示される化合物を重合してな

る単独重合物若しくは共重合物が提供される。

また本発明によれば、前記液晶性組成物を重合してなる共重合物が提供される。

更に本発明によれば、前記化合物、単独重合物及び共重合物からなる群より選択される少なくとも1種と、前記化合物以外の、メタアクリレートエステル、アクリレートエステル、エポキシ及びビニルエーテルからなる群より選択される少なくとも1種のモノマー化合物とを含む液晶性組成物が提供される。

更にまた本発明によれば、前記液晶性組成物を重合してなる共重合物が提供される。

また本発明によれば、前記化合物、単独重合物、共重合物及び液晶性組成物からなる群より選択される少なくとも1種を用いてなることを特徴とする光学異方体が提供される。

更に本発明によれば、前記化合物、単独重合物、共重合物及び液晶性組成物からなる群より選択される少なくとも1種を用いてなることを特徴とする光学又は液晶素子が提供される。

【 0 0 0 8 】

【発明の実施の形態】

以下本発明を更に詳細に説明する。

本発明のフェニルアセチレン構造及び重合性基を有する化合物(以下、本発明の化合物という)は、上記式(1)又は(2)で表される化合物である。式(1)にける $A^1 \sim A^4$ 又は式(2)における $A^9 \sim A^{12}$ は、それぞれ独立に水素原子、フッ素原子、フッ素原子で置換されていてもよい炭素数1～10のアルキル基又はアルコキシ基を示す。また、 $A^1 \sim A^4$ 及び $A^9 \sim A^{12}$ の少なくとも1つはフッ素原子で置換されていてもよいアルキル基又はアルコキシ基であることが望ましい。更に式(2)において、 $A^9 \sim A^{12}$ がアルキル基の場合、炭素数が2以上であることが好ましい。

上記式(1)中の P^1 及び P^2 は上記HOMOエネルギーと分極率の条件を満たしていれば特に化学構造は限定されず、後述する具体例の化合物における P^1 及び P^2 に相当する基の組合せが例示できる。

上記式(2)中、 P^3 及び P^4 は、上記式(2-1)又は(2-2)を示し、少なくとも一方は式(2-1)を示す。 R^{11} 及び R^{12} は、それぞれ独立に水素原子、フッ素原子、シアノ基、 $-SF_5$ 、 $-NCS$ 、 $4-R^{23}$ -(シクロアルキル)基、 $4-R^{23}$ -(シクロアルケニル)基又は $R^{24}-(O)_q$ 基を示す。但し、 R^{23} は水素原子、直鎖もしくは分枝のフッ素原子で置換されていてもよい炭素数1~12のアルキル基を示し、 R^{24} は直鎖もしくは分枝のフッ素原子で置換されていてもよい、炭素数1~12のアルキル基、炭素数3~12のアルケニル基又はアルキニル基を示す。 q は0又は1を示す。また、上記式(3)中、 n は0又は1、 m は1~20の整数である。 B^1 は水素原子又はメチル基を示す。 R^3 及び R^4 が共に上記式(3)で表される基である場合は、各々で n 、 m 及び B^1 は同じでなくてもよく、 R^3 及び R^4 の少なくとも一方は上記式(3)で表される基である。

【0009】

上記式(1)で示される化合物は、分子軌道法計算により得られる、上記式(1-1)~(1-3)で示される式(1)における各部分の最高被占軌道(HOMO)のエネルギー差 ΔE が0.3電子ボルト以上、好ましくは0.35電子ボルト以上であり、かつ同様の方法で算出した式(1)で表される分子の分極率異方性 $\Delta\alpha$ が500(原子単位)以上、好ましくは600(原子単位)以上である。

ここで分子分極率異方性 $\Delta\alpha$ とは、分子長軸に沿った分極率を α_{xx} 、この軸に垂直な軸に沿った分極率を各々 α_{yy} 、 α_{zz} としたとき、下記式より計算される値を示す。

$$\Delta\alpha = \alpha_{xx} - (\alpha_{yy} + \alpha_{zz}) / 2$$

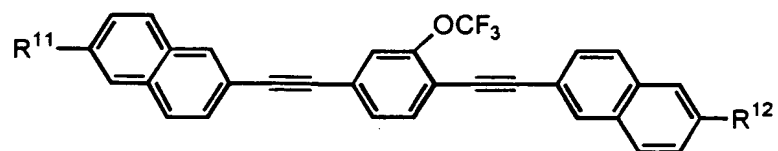
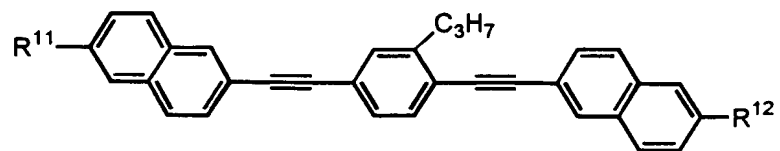
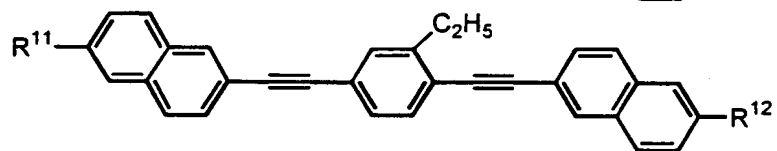
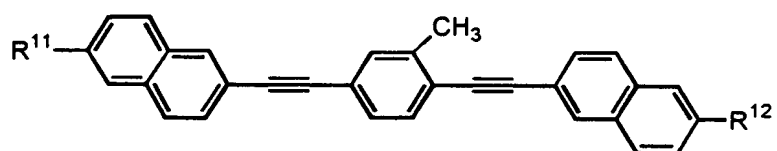
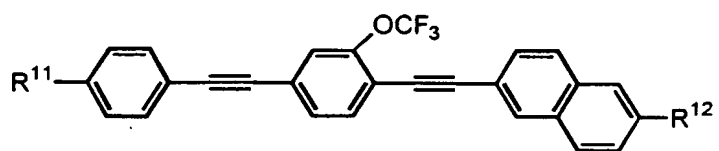
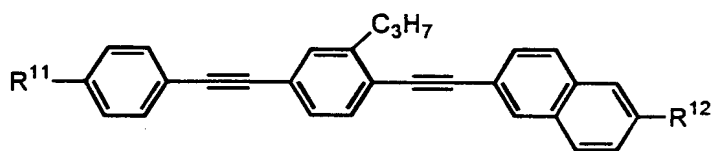
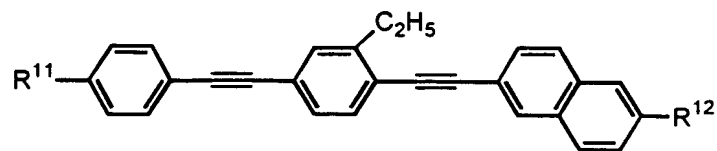
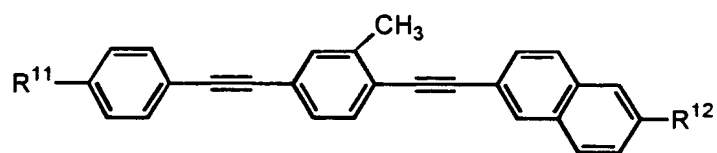
分子長軸は、分子長の最も長い方向付近にとることができ、例えば、式(1)の P^1 と結合した炭素炭素三重結合の末端炭素と、 P^2 と結合した炭素炭素三重結合の末端炭素とを結ぶ軸がこれに相当する。

【0010】

式(1)又は式(2)で表される化合物としては、下記構造式で示される化合物等が挙げられる。

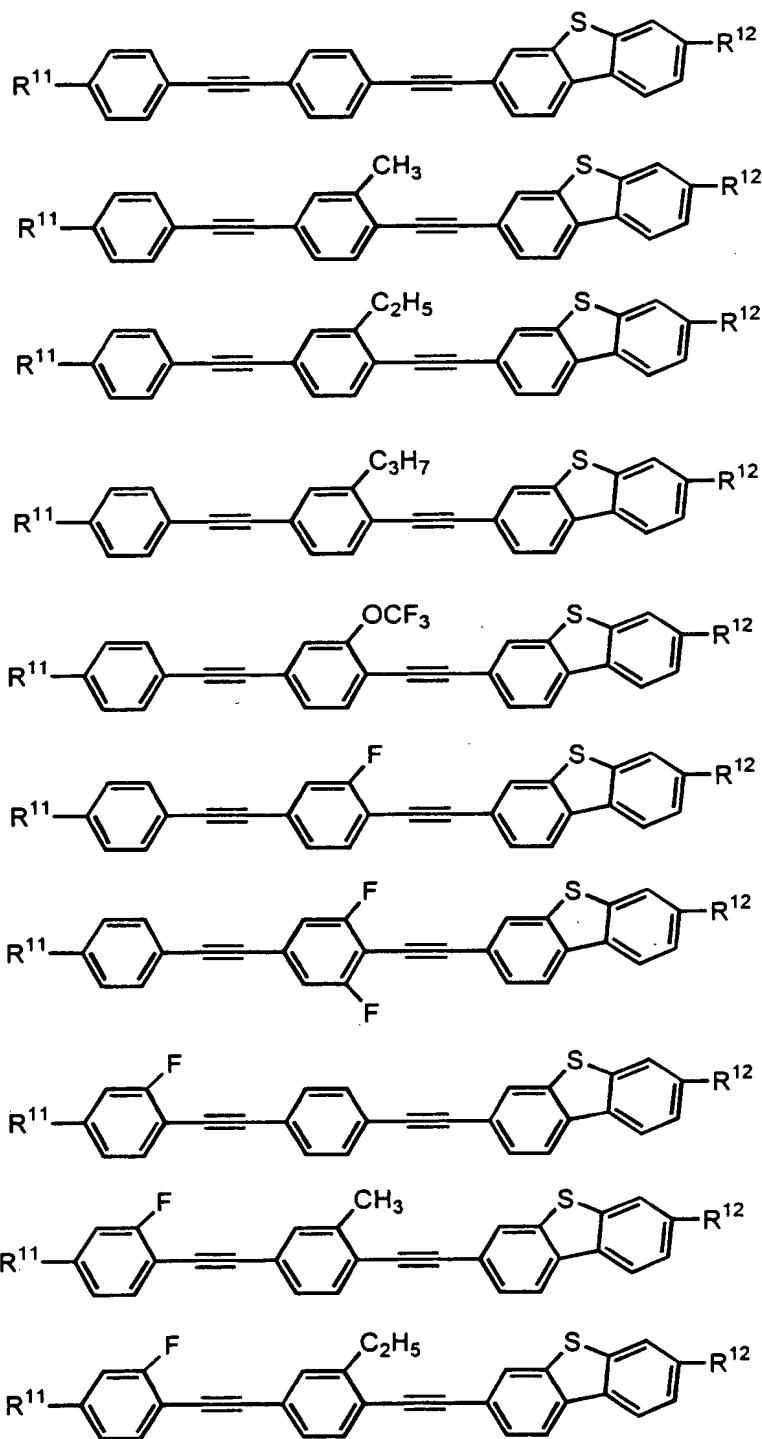
【0011】

【化 12】



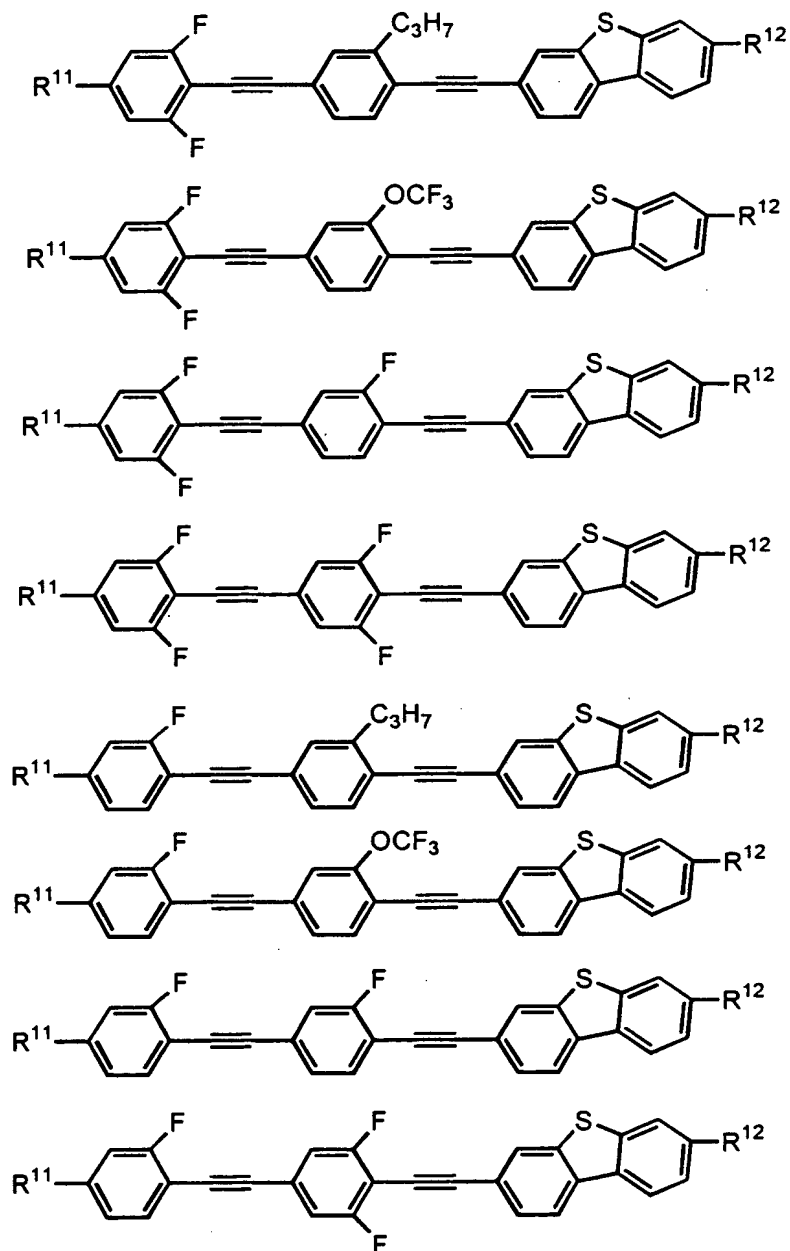
【0012】

【化 13】



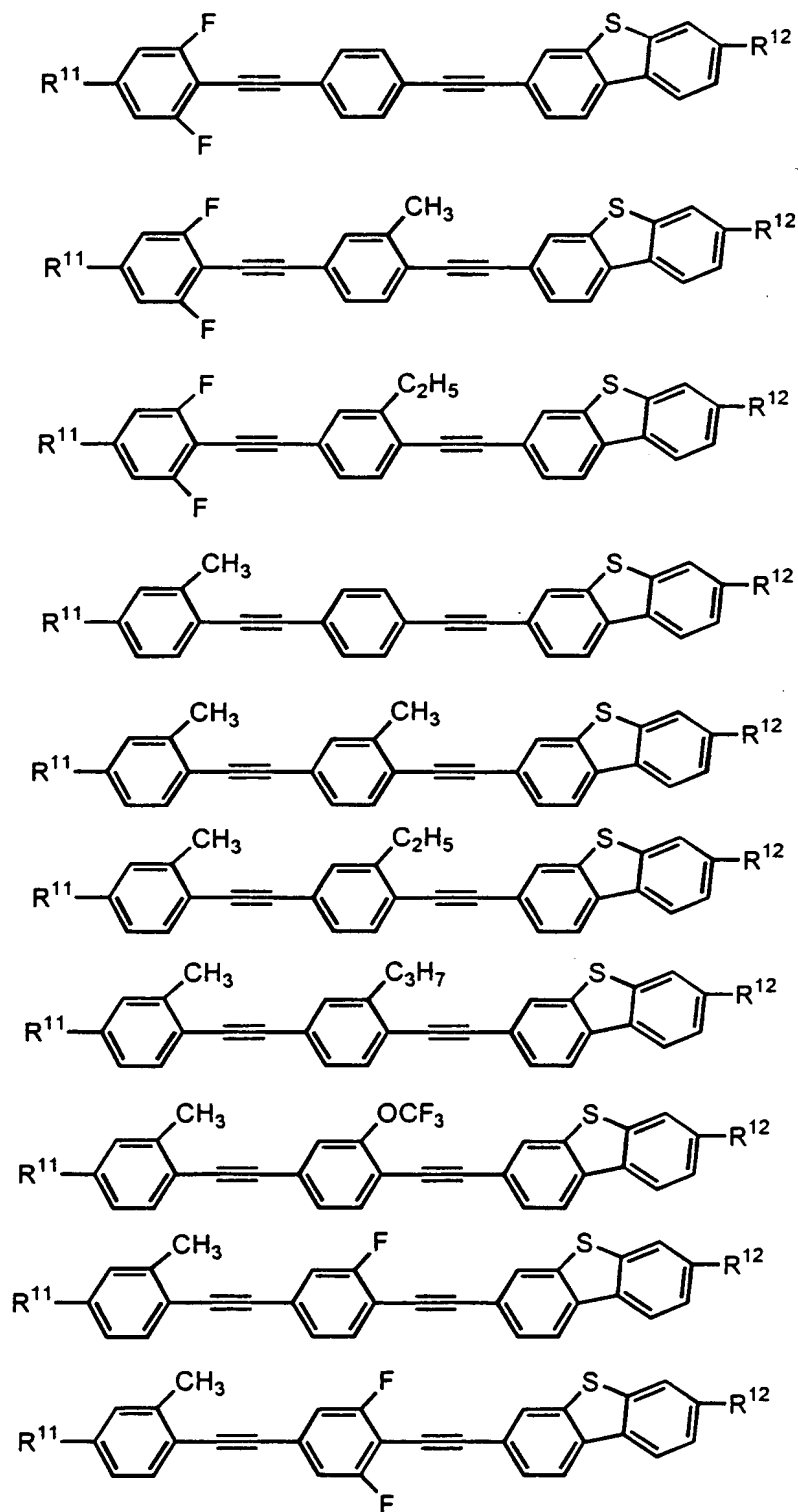
【0013】

【化 1 4】



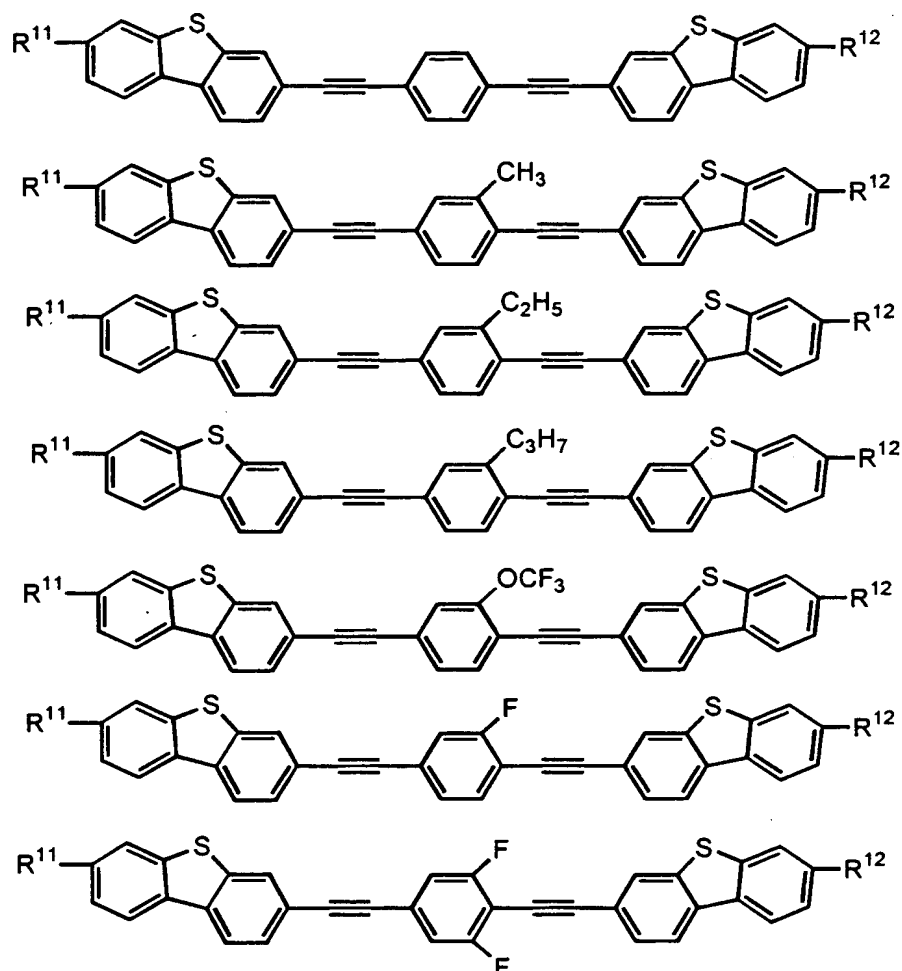
【0014】

【化 15】



【0015】

【化 16】



【0016】

上記構造式において、 R^{11} 及び R^{12} としては、例えば、水素原子；フッ素原子；メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、ヘプチル基、オクチル基、ノニル基、デシル基、ウンデシル基、ドデシル基等のアルキル基及びこれらがフッ素原子で置換されたフルオロアルキル基(例えばトリフルオロメチル基)；エテニル基、プロペニル基、ブテニル基、ペンテニル基、ヘキセニル基、ヘプテニル基、オクテニル基、ノネニル基、デセニル基、ウンデセニル基、ドデセニル基等のアルケニル基及びこれらがフッ素原子で置換されたフルオロアルケニル基；プロピニル基、ブチニル基、ペンチニル基、ヘキシニル基、ヘプチニル基、オクチニル基、ノニニル基、デシニル基、ドデシニル基等のア

ルキニル基及びこれらがフッ素原子で置換されたフルオロアルキニル基；メトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基、ブトキシ基、ペンチルオキシ基、ヘキシルオキシ基、オクチルオキシ基、ノニルオキシ基、デシルオキシ基、ウンデシルオキシ基、ドデシルオキシ基等のアルコキシ基及びこれらがフッ素原子で置換されたフルオロアルコキシ基(例えば1～3個のフッ素原子で置換されたメトキシ基、1～5個のフッ素原子で置換されたエトキシ基)；ビニルオキシ基、プロペニルオキシ基、ブテニルオキシ基、ペンテニルオキシ基、ヘキセニルオキシ基、ヘプテニルオキシ基、オクテニルオキシ基、ノネニルオキシ基、デセニルオキシ基等のアルケニルオキシ基及びこれらがフッ素原子で置換されたフルオロアルケニルオキシ基；プロピオニルオキシ基、ブチニルオキシ基、ペンチニルオキシ基、ヘキシニルオキシ基、ヘプチニルオキシ基、オクチニルオキシ基、ノニニルオキシ基、デシニルオキシ基、ウンデシニルオキシ基、ドデシニルオキシ基等のアルキニルオキシ基及びこれらがフッ素原子で置換されたフルオロアルキニルオキシ基；メトキシメチル基、エトキシメチル基、プロポキシメチル基、ブトキシメチル基、ペンチルオキシメチル基、ヘキシルオキシメチル基、ヘプチルオキシメチル基、オクチルオキシメチル基、ノニルオキシメチル基、デシルオキシメチル基、メトキシエチル基、エトキシエチル基、プロポキシエチル基、ブトキシエチル基、ペンチルオキシエチル基、ヘキシルオキシエチル基、ヘプチルオキシエチル基、オクチルオキシエチル基、ノニルオキシエチル基、デシルオキシエチル基、メトキシプロピル基、エトキシプロピル基、プロポキシプロピル基、ブトキシプロピル基、ペンチルオキシプロピル基、ヘキシルオキシプロピル基、ヘプチルオキシプロピル基、オクチルオキシプロピル基、ノニルオキシプロピル基、メトキシブチル基、エトキシブチル基、プロポキシブチル基、ブトキシブチル基、ペンチルオキシブチル基、ヘキシルオキシブチル基、ヘプチルオキシブチル基、オクチルオキシブチル基、メトキシペンチル基、エトキシペンチル基、プロポキシペンチル基、ブトキシペンチル基、ペンチルオキシペンチル基、ヘキシルオキシペンチル基、ヘプチルオキシペンチル基等のアルコキシアルキル基及びこれらがフッ素原子で置換されたフルオロアルコキシアルキル基；2-メチルプロピル基、2-メチルブチル基、3-メチルブチル基、3-メチルペンチル基等の分枝アルキ

ル基及びこれらがフッ素原子で置換されたフルオロ分枝アルキル基；2-メチルプロピルオキシ基、2-メチルブチルオキシ基、3-メチルブチルオキシ基、3-メチルペンチルオキシ基等の分枝アルキルオキシ基及びこれらがフッ素原子で置換されたフルオロ分枝アルキルオキシ基；4-メチルシクロヘキシル基、4-エチルシクロヘキシル基、4-プロピルシクロヘキシル基、4-ブチルシクロヘキシル基、4-ペンチルシクロヘキシル基、4-ヘキシルシクロヘキシル基、4-ヘプチルシクロヘキシル基、4-オクチルシクロヘキシル基、4-ノニルシクロヘキシル基、4-デシルシクロヘキシル基等の4-アルキル-シクロアルキル基及びこれらがフッ素原子で置換された4-フルオロアルキル-シクロアルキル基；4-プロピルシクロヘキセニル基、4-ペンチルシクロヘキセニル基等の4-アルキル-シクロアルケニル基及びこれらがフッ素原子で置換された4-フルオロアルキル-シクロアルケニル基；シアノ基； $-SF_5$ ； $-NCS$ ； $-OCH_2OCOCHCH_2$ 、 $-OC_2H_4OCOCHCH_2$ 、 $-OC_3H_6OCOCHCH_2$ 、 $-OC_4H_8OCOCHCH_2$ 、 $-OC_5H_{10}OCOCHCH_2$ 、 $-OC_6H_{12}OCOCHCH_2$ 、 $-OC_7H_{14}OCOCHCH_2$ 、 $-OC_8H_{16}OCOCHCH_2$ 、 $-OC_9H_{18}OCOCHCH_2$ 、 $-OC_{10}H_{20}OCOCHCH_2$ ； $-OCH_2OCOC(CH_3)CH_2$ 、 $-OC_2H_4OCOC(CH_3)CH_2$ 、 $-OC_3H_6OCOC(CH_3)CH_2$ 、 $-OC_4H_8OCOC(CH_3)CH_2$ 、 $-OC_5H_{10}OCOC(CH_3)CH_2$ 、 $-OC_6H_{12}OCOC(CH_3)CH_2$ 、 $-OC_7H_{14}OCOC(CH_3)CH_2$ 、 $-OC_8H_{16}OCOC(CH_3)CH_2$ 、 $-OC_9H_{18}OCOC(CH_3)CH_2$ 、 $-OC_{10}H_{20}OCOC(CH_3)CH_2$ 等が挙げられるが、これらに限定されない。

【0017】

本発明の化合物は、通常の有機合成的手段を駆使して合成することができる。例えば、3つのアリール基が2つのアセチレン基でつながったフェニルアセチレン化合物を合成する場合には、芳香族ハロゲン類あるいは、芳香族アルコールスルホン酸エステル(トリフルオロメタンスルホン酸エステル等)とアセチレン末端メチン部分とをパラジウム触媒により塩基存在下の条件でカップリング反応させる、Sonogashira反応(Organocopper Reagents. A Practical Approach; Taylor, R.J.K.Ed.; Oxford University Press: Oxford, 1994; Chapter 10, pp217-236. Met

al -Catalyzed Cross-Coupling Reactions; Diederich, F., Stang, P.J. Eds; Wiley: Weinheim, 1997; Chapter 5, pp203-229.)等を適宜組合わせて合成できる。

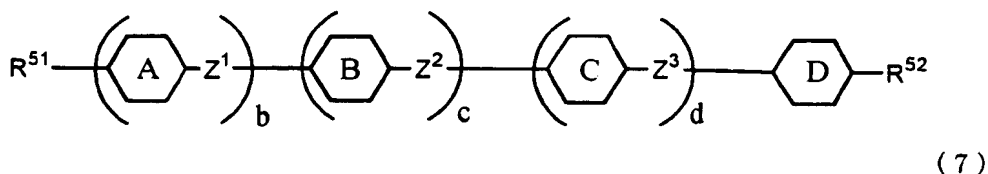
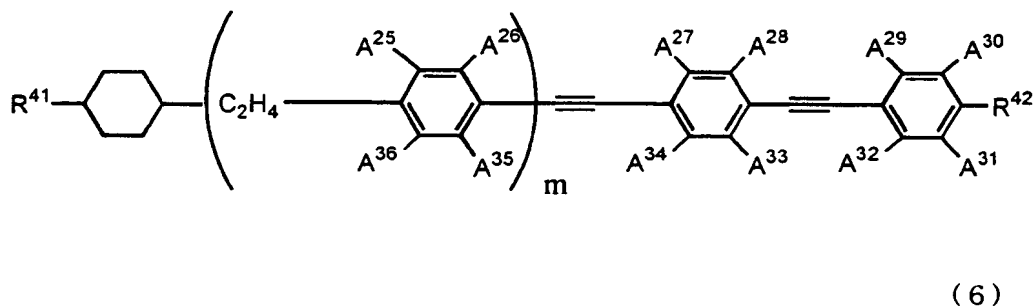
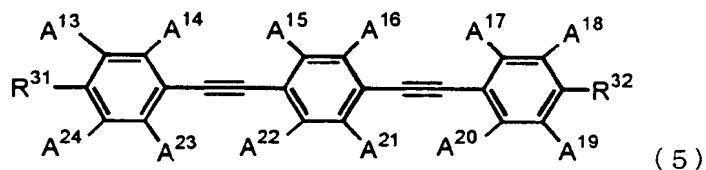
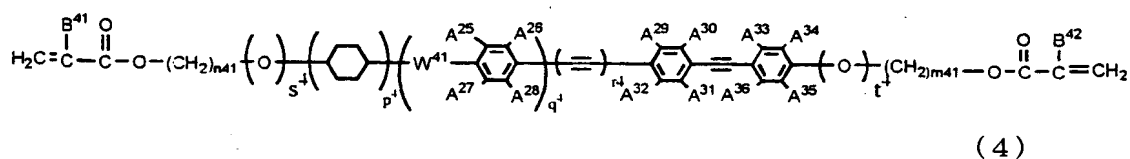
【0018】

本発明の液晶性組成物は、本発明の化合物を少なくとも1種配合成分として含有する。混合する他の成分は特に限定されないが、液晶相を示す化合物あるいは組成物が好ましい。

混合しうる他の成分としては、例えば、式(4)～(7)で示される液晶性化合物の少なくとも1種が好ましく挙げられる。これらの化合物は、通常の有機合成的手段を駆使して合成することができる。

【0019】

【化17】



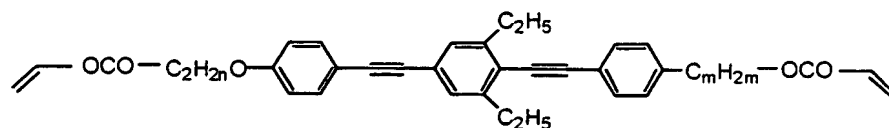
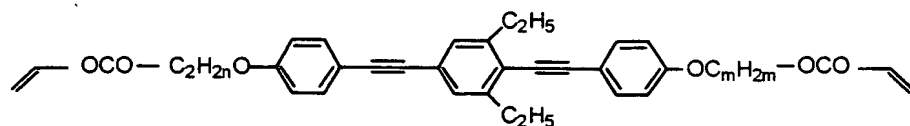
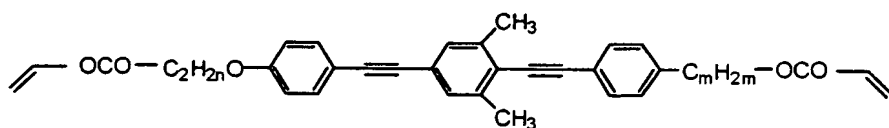
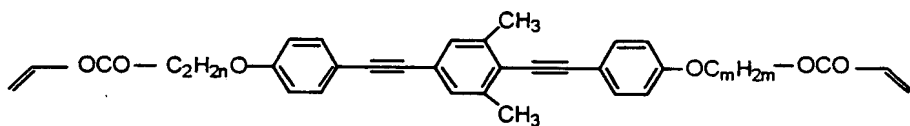
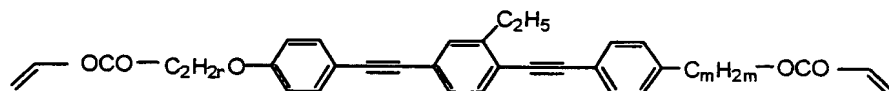
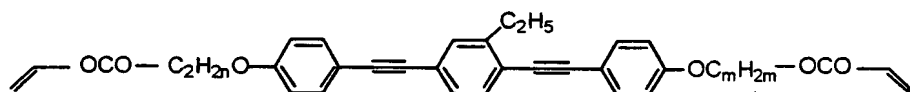
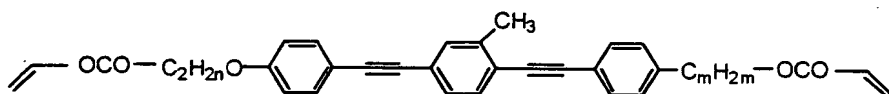
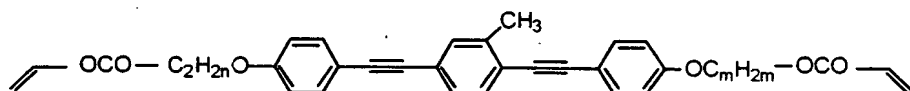
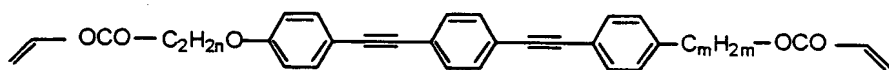
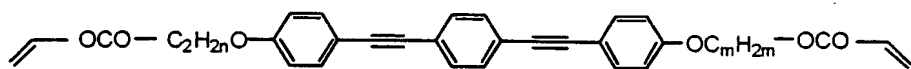
【 0 0 2 0 】

式(4)中、 $A^{25} \sim A^{36}$ は、それぞれ独立に水素原子、フッ素原子、フッ素原子で置換されていてもよい炭素数1～10のアルキル基又はアルコキシ基を示す。 B^{41} 及び B^{42} は、各々水素原子又はメチル基を表す。 p^4 、 q^4 、 r^4 、 s^4 及び t^4 は各々0又は1である。但し、 $q^4=0$ の場合、 $A^{29} \sim A^{36}$ の少なくとも1つはフッ素原子で置換されていてもよい炭素数1～10のアルキル基又はアルコキシ基を示す。また、 m^{41} 、 n^{41} はそれぞれ0～14の整数であるが、 s^4 が1のとき n^{41} は0でなく、 t^4 が1のとき m^{41} が0にはならない。 W^{41} は、単結合、 $-CH_2CH_2-$ 又は $-C \equiv C-$ を表す。

式(4)で示される化合物としては、例えば、下記構造式で示される化合物等が挙げられる。

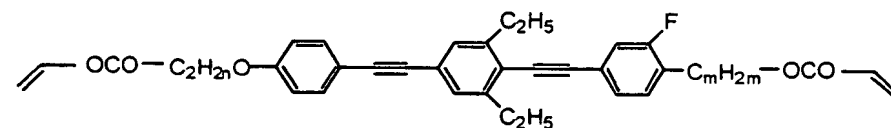
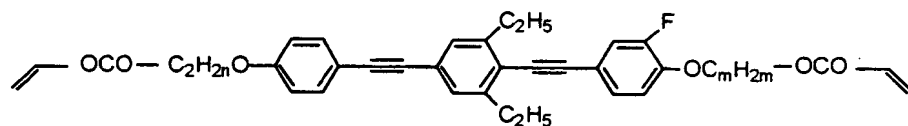
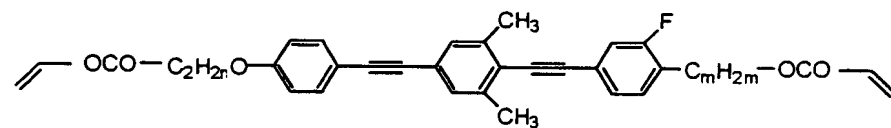
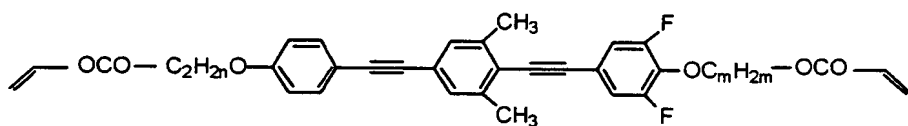
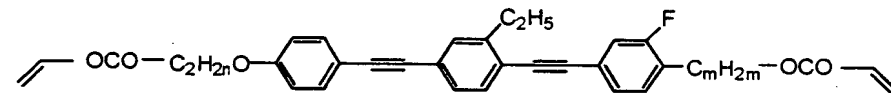
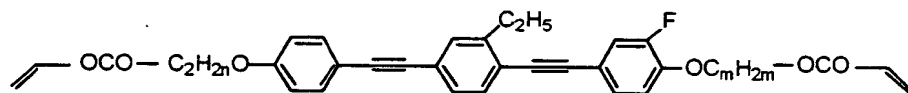
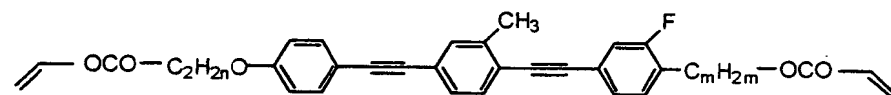
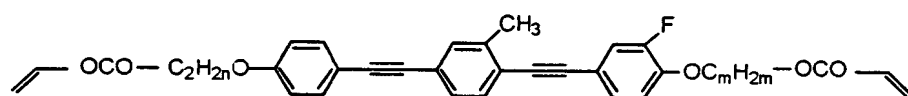
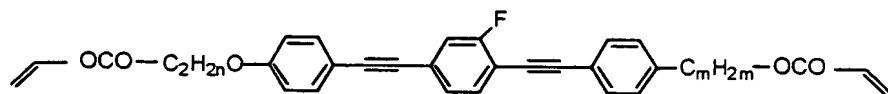
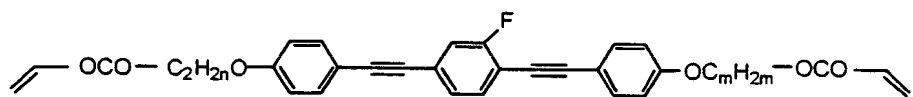
【 0 0 2 1 】

【化 18】



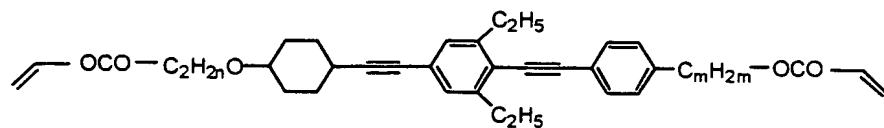
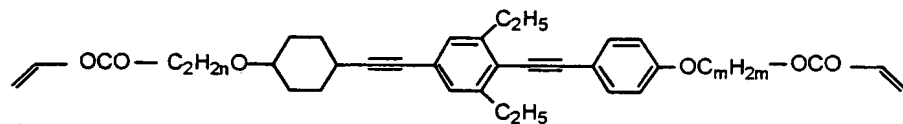
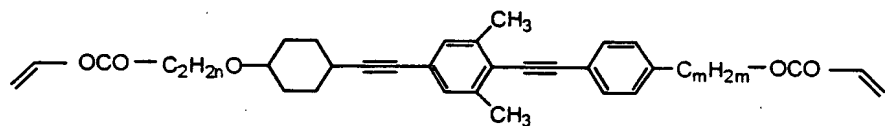
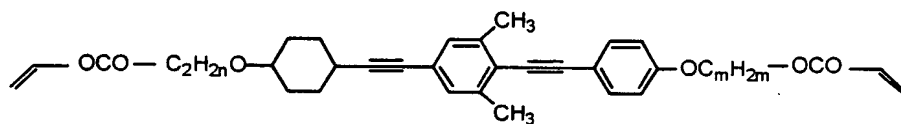
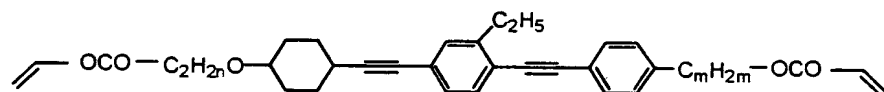
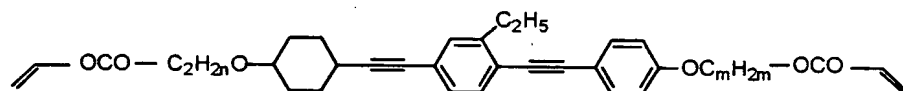
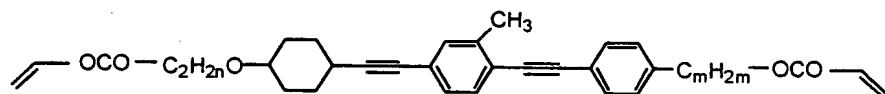
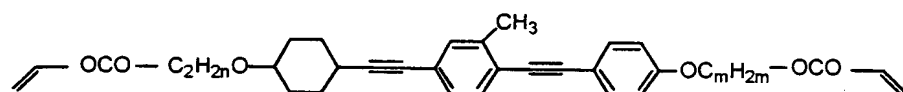
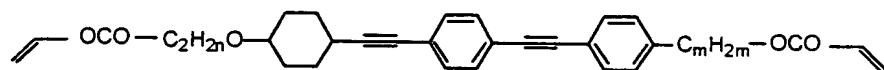
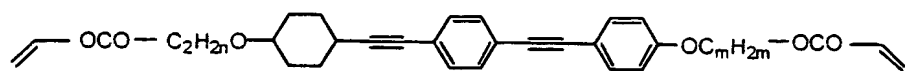
【0022】

【化 19】



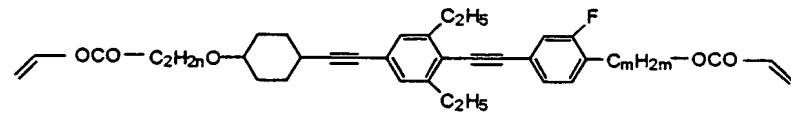
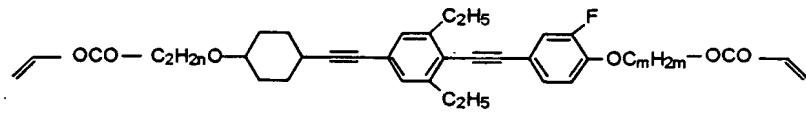
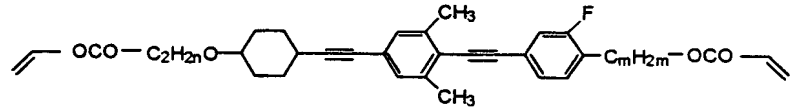
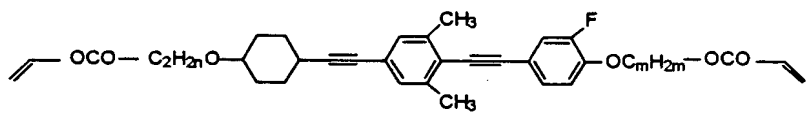
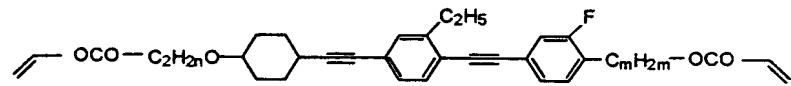
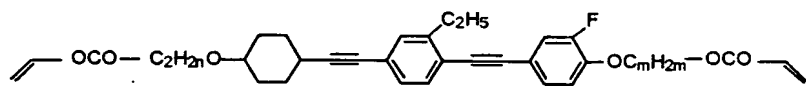
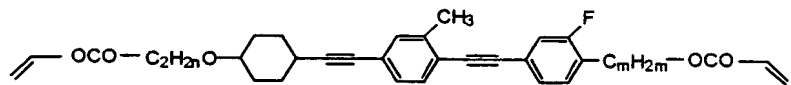
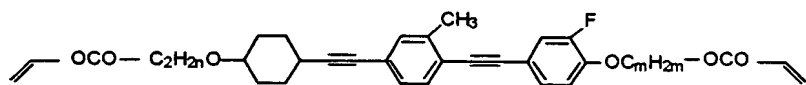
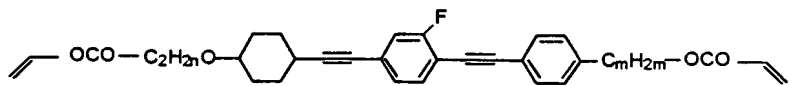
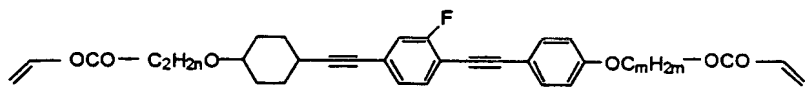
【0023】

【化 20】



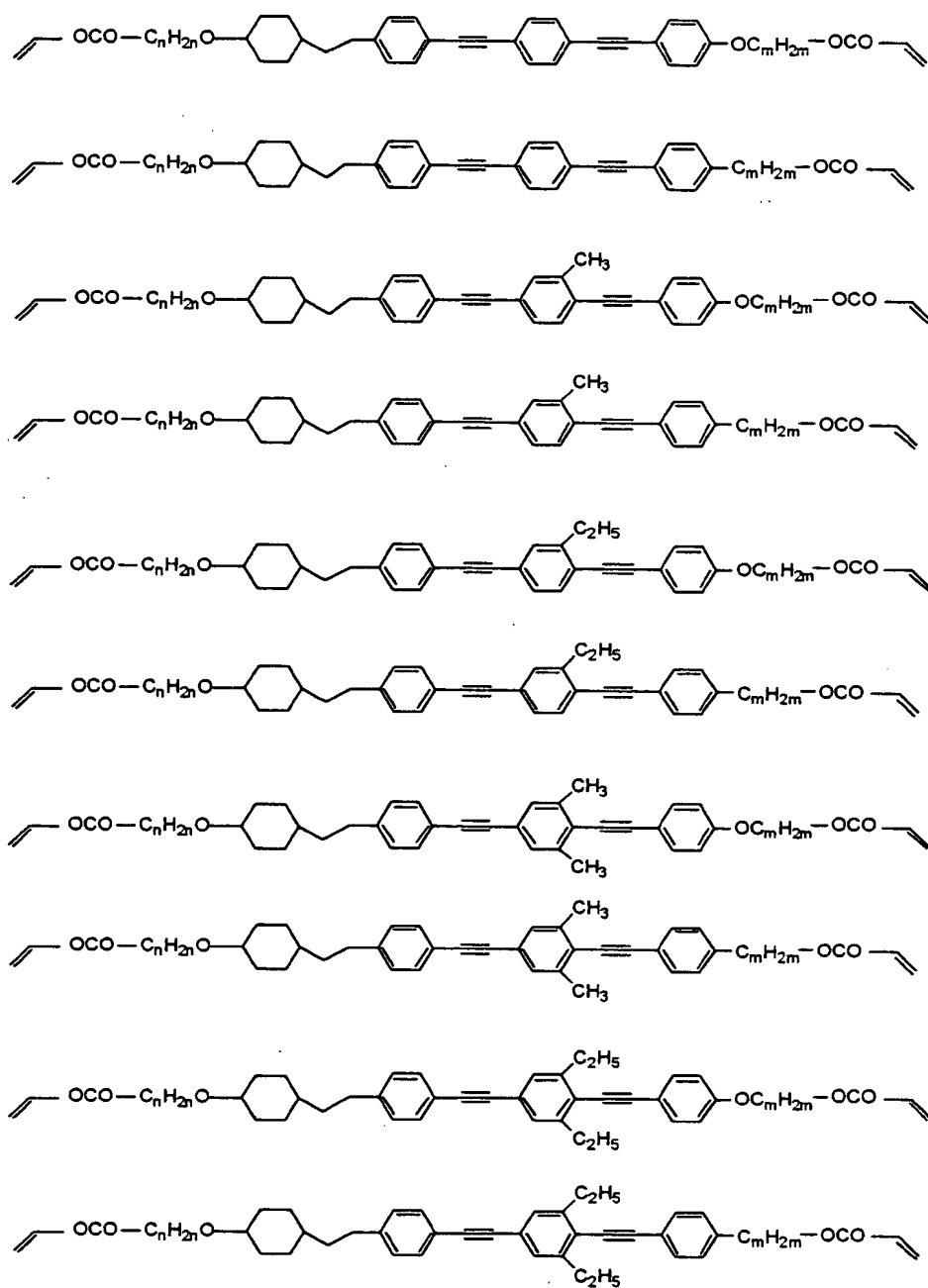
【0024】

【化 2 1】



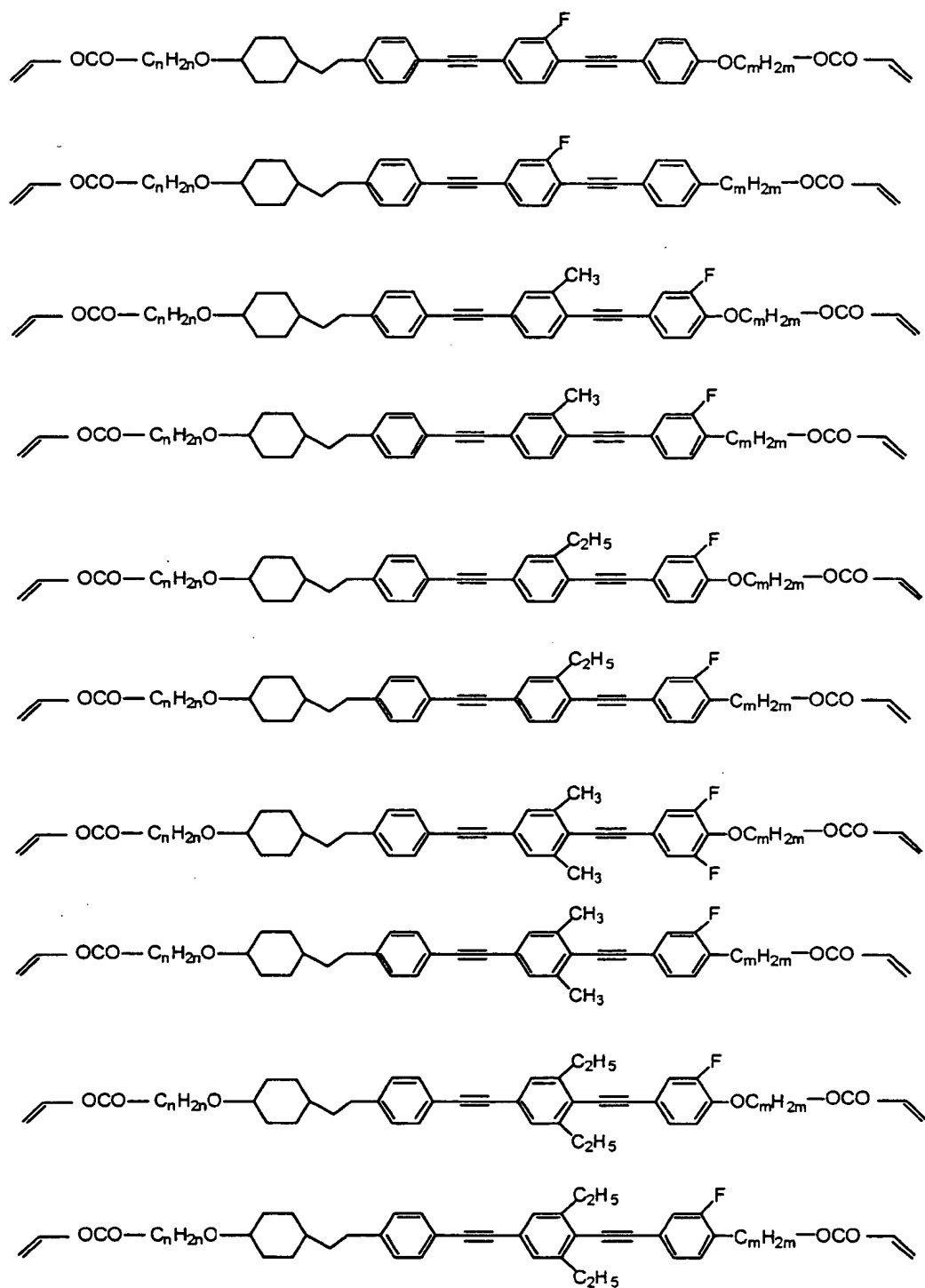
【 0 0 2 5 】

【化 2 2】



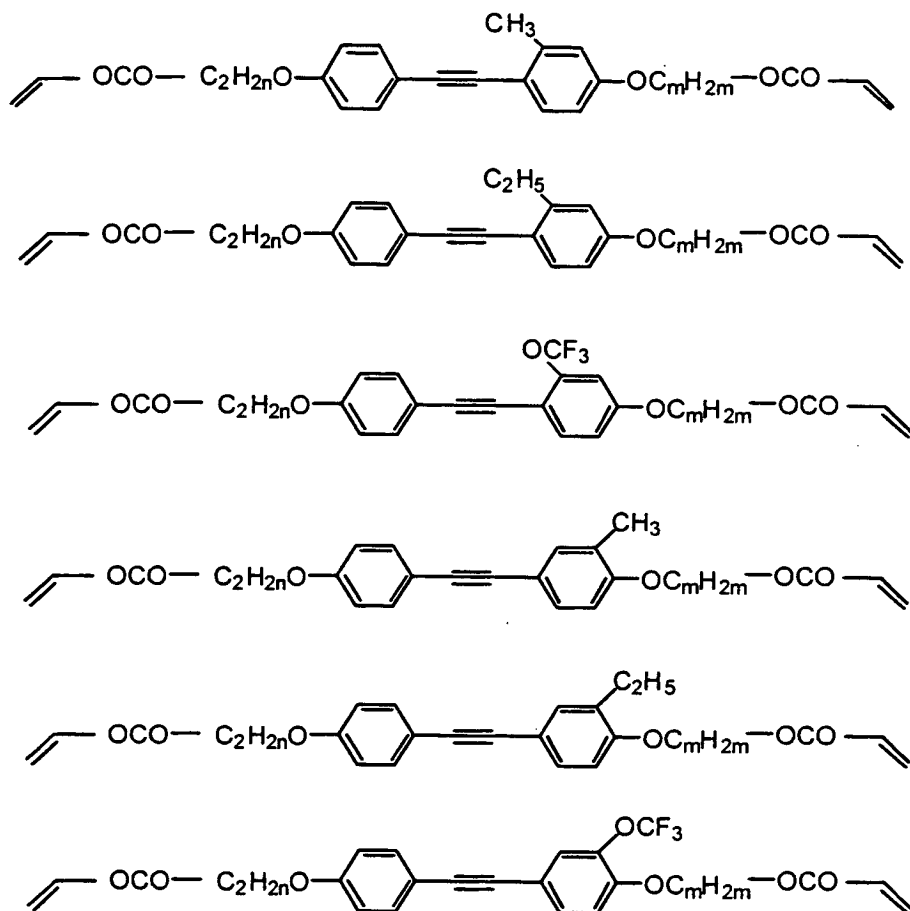
【0026】

【化 23】



【0027】

【化 2 4】



【0 0 2 8】

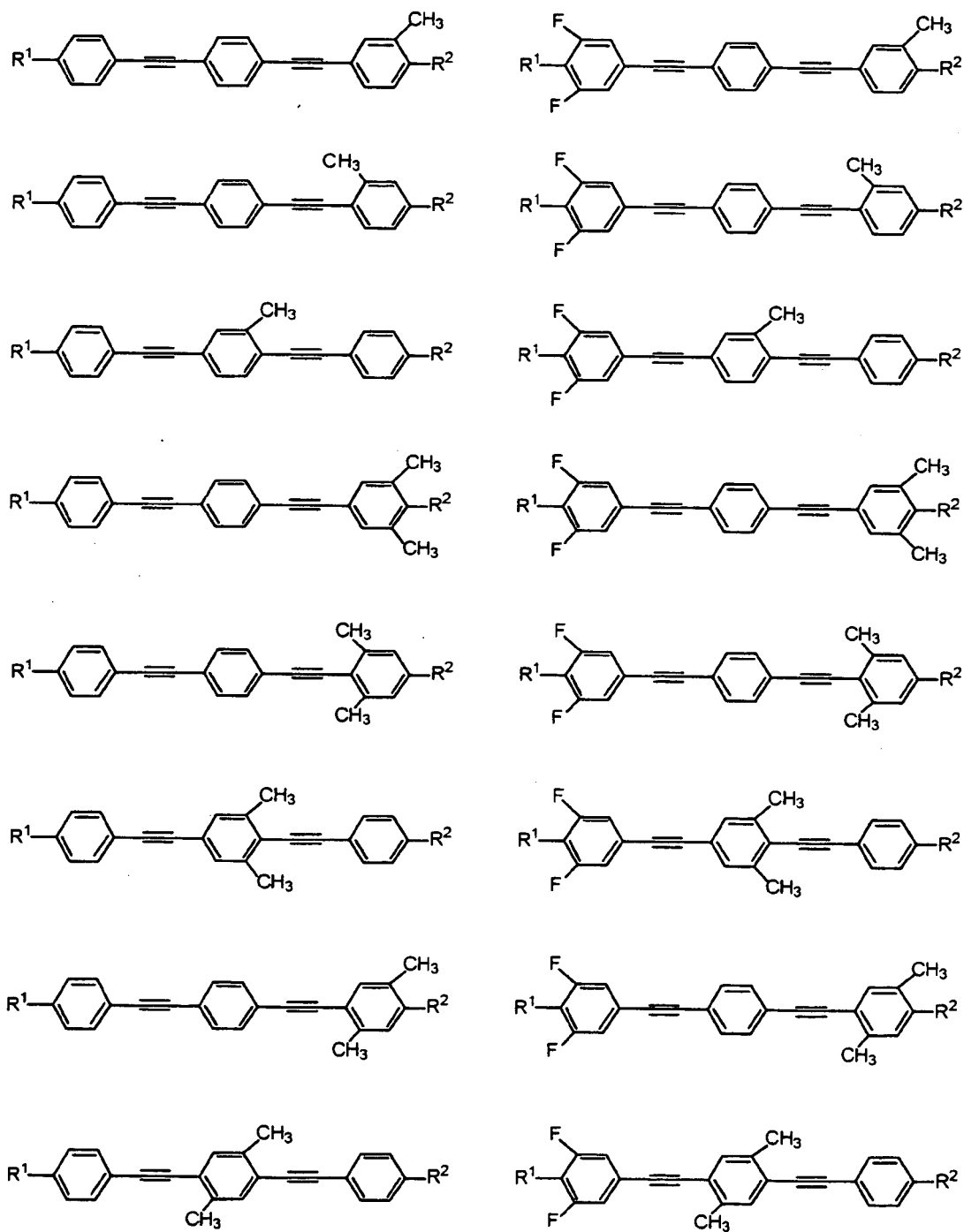
式(5)中、 $\text{A}^{13} \sim \text{A}^{24}$ は、それぞれ独立に水素原子、フッ素原子、フッ素原子で置換されていてもよい炭素数1～10のアルキル基又はアルコキシ基を示し、少なくとも1つはフッ素原子で置換されていてもよい炭素数1～10のアルキル基又はアルコキシ基である。 R^{31} 及び R^{32} は、それぞれ独立に水素原子、フッ素原子、シアノ基、 $-\text{SF}_5$ 、 $-\text{NCS}$ 、 $4-\text{R}^{33}$ -(シクロアルキル)基、 $4-\text{R}^{33}$ -(シクロアルケニル基)又は $\text{R}^{34}-(\text{O})_q$ 31 基を示す。但し、 R^{33} は水素原子、直鎖もしくは分枝のフッ素原子で置換されていてもよい炭素数1～12のアルキル基を示し、 R^{34} は直鎖もしくは分枝のフッ素原子で置換されていてもよい炭素数1～12のアルキル基を示す。 q^{31} は0又は1を示す。

式(5)で示される化合物としては、例えば、下記構造式で示される化合物等が

挙げられる。

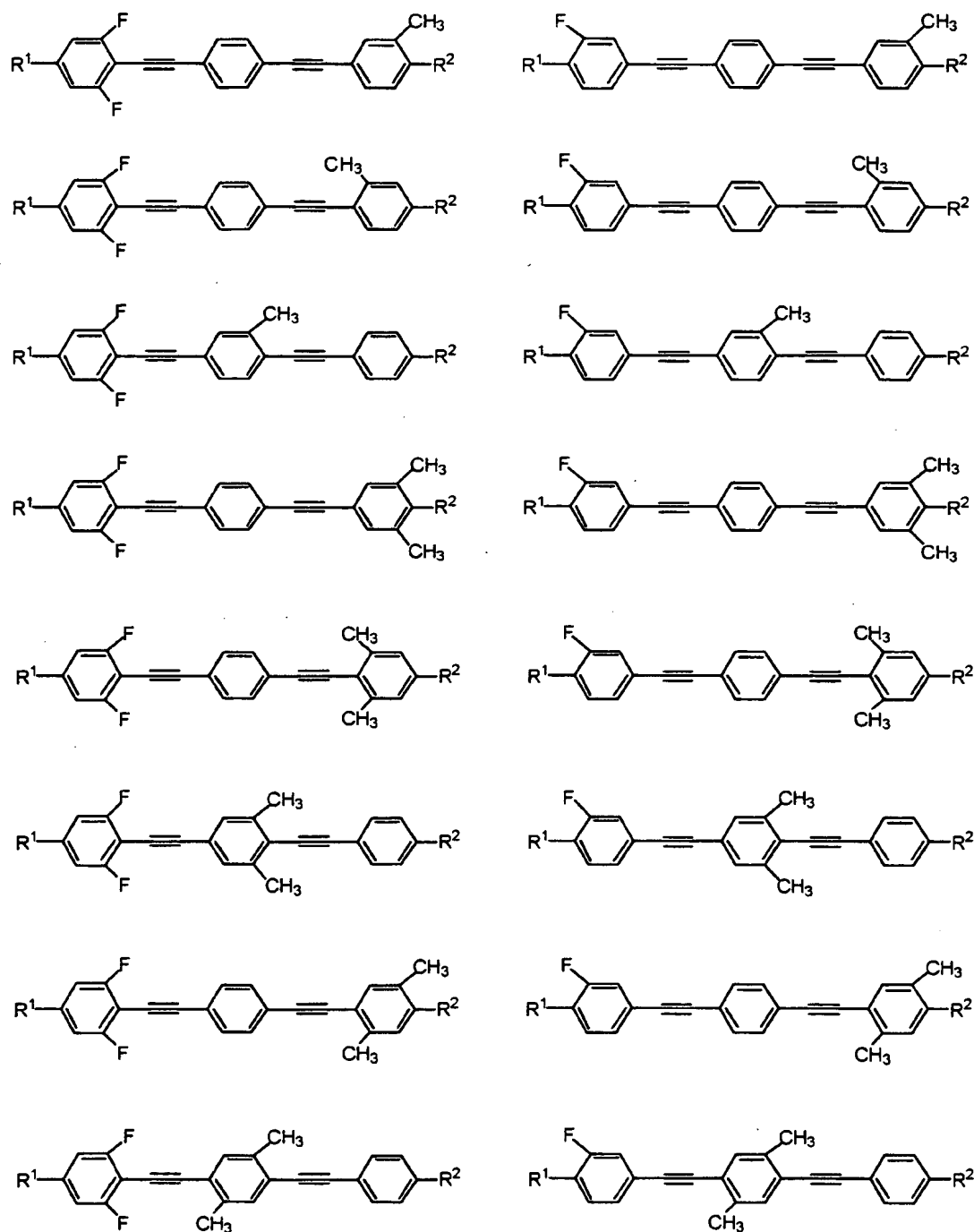
【0029】

【化25】



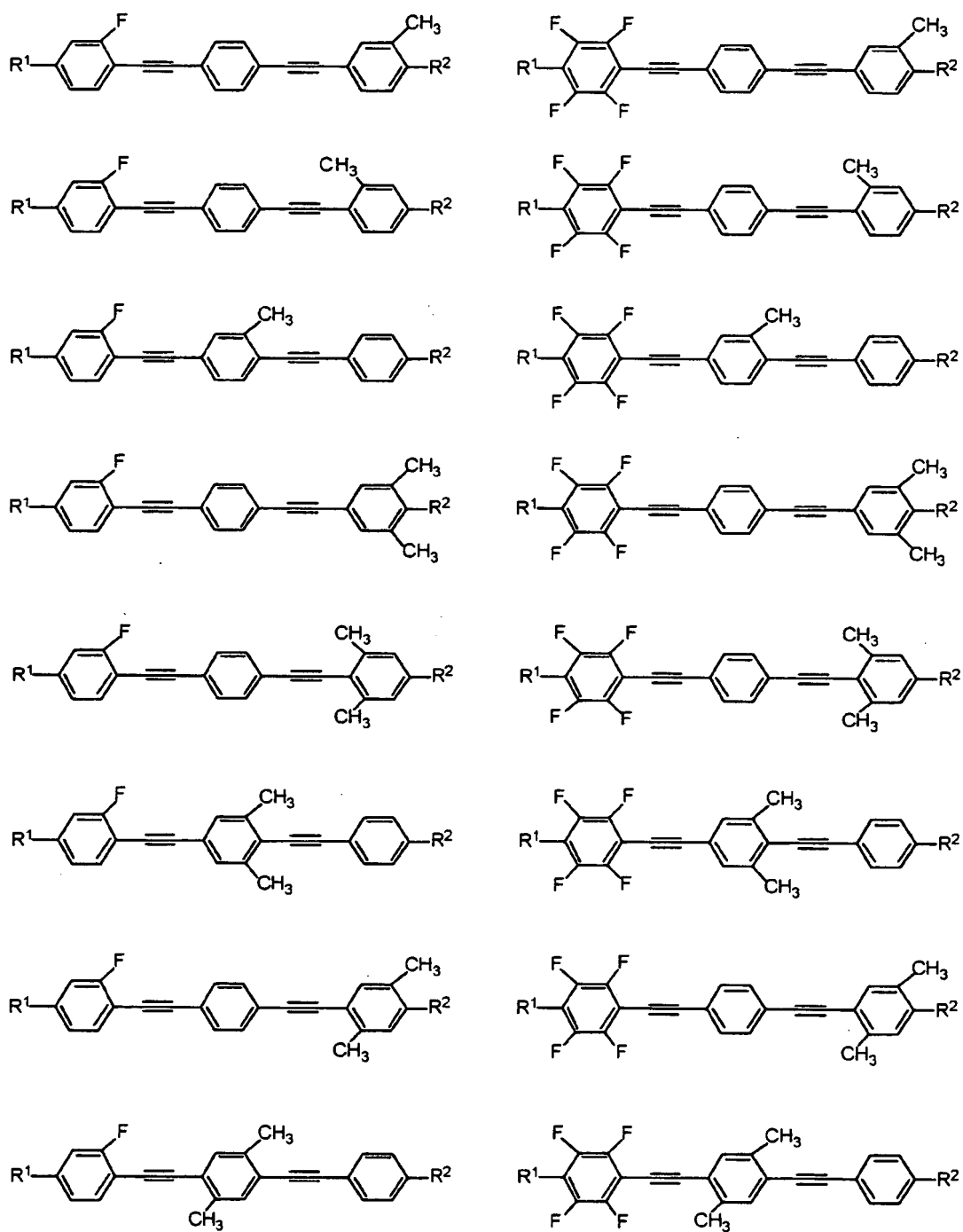
【0030】

【化 26】



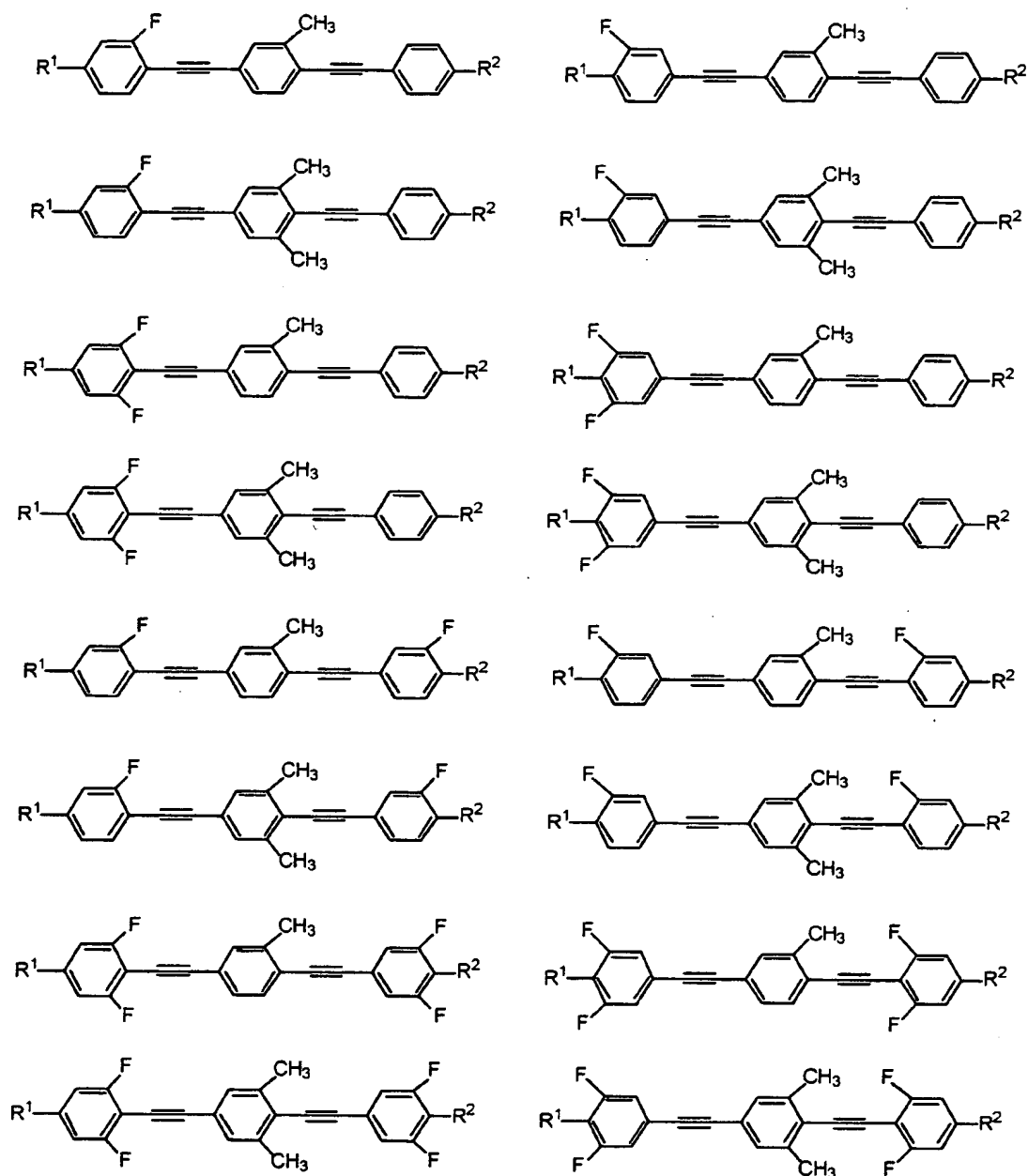
【0031】

【化 27】



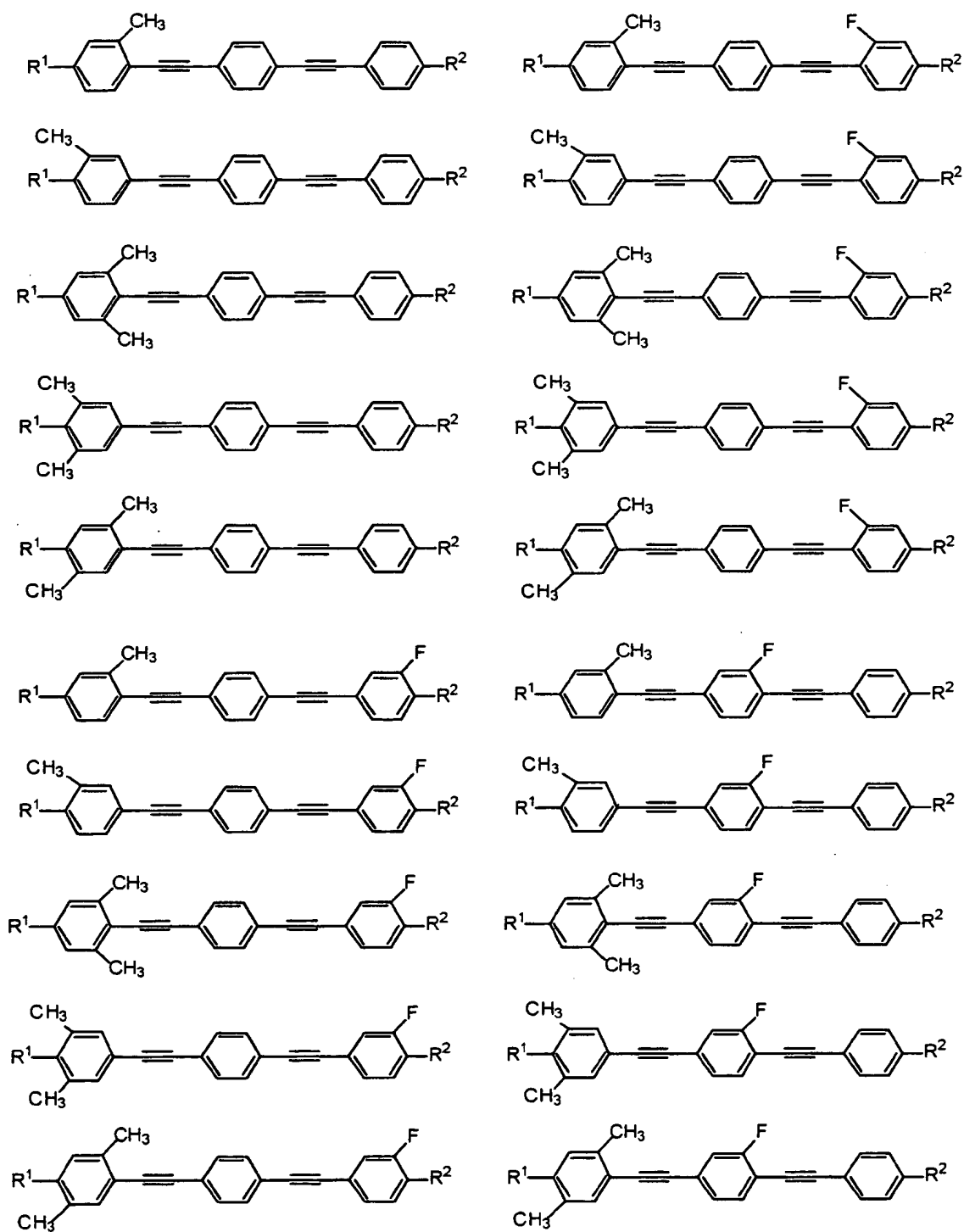
【0032】

【化 28】



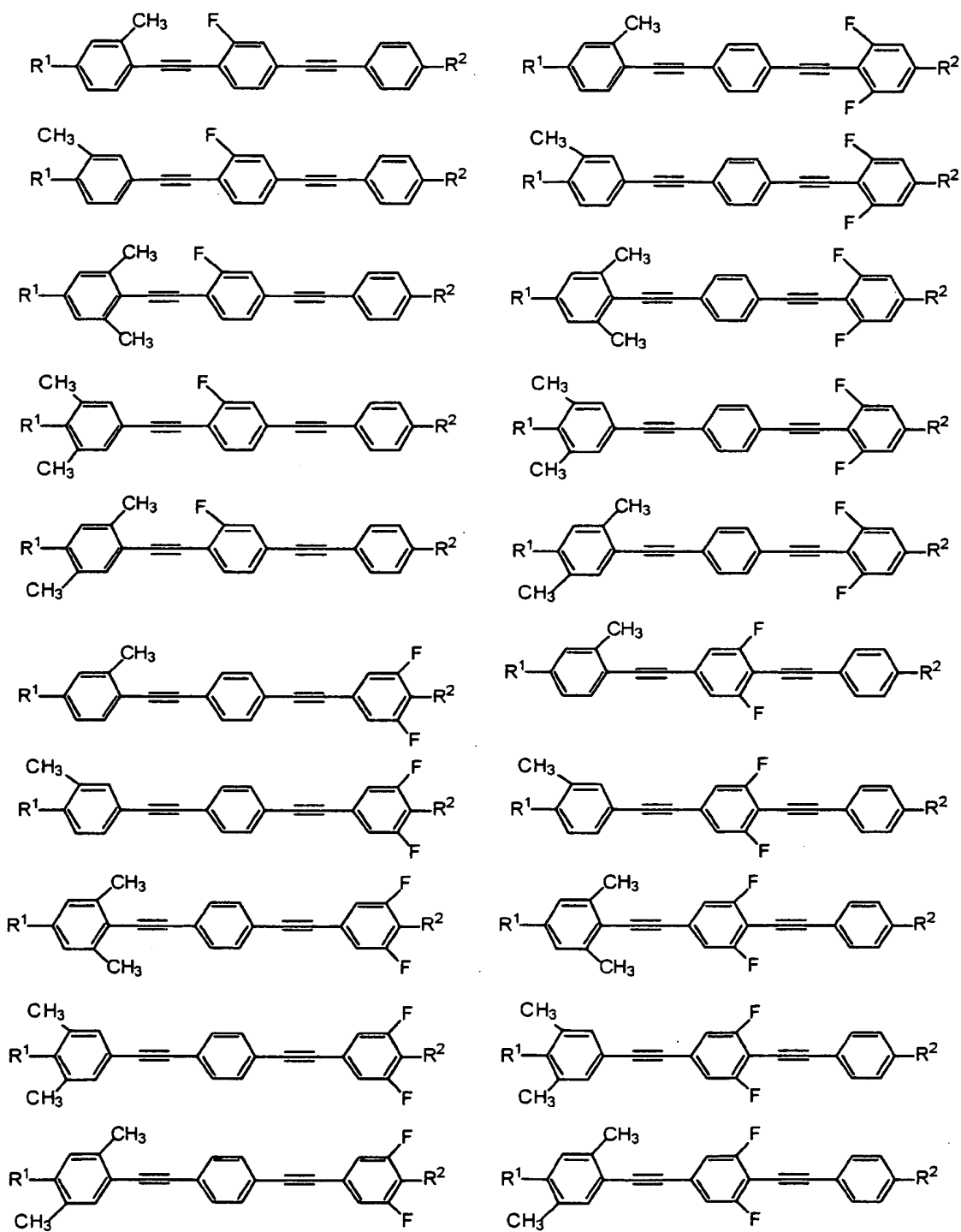
【0033】

【化 29】



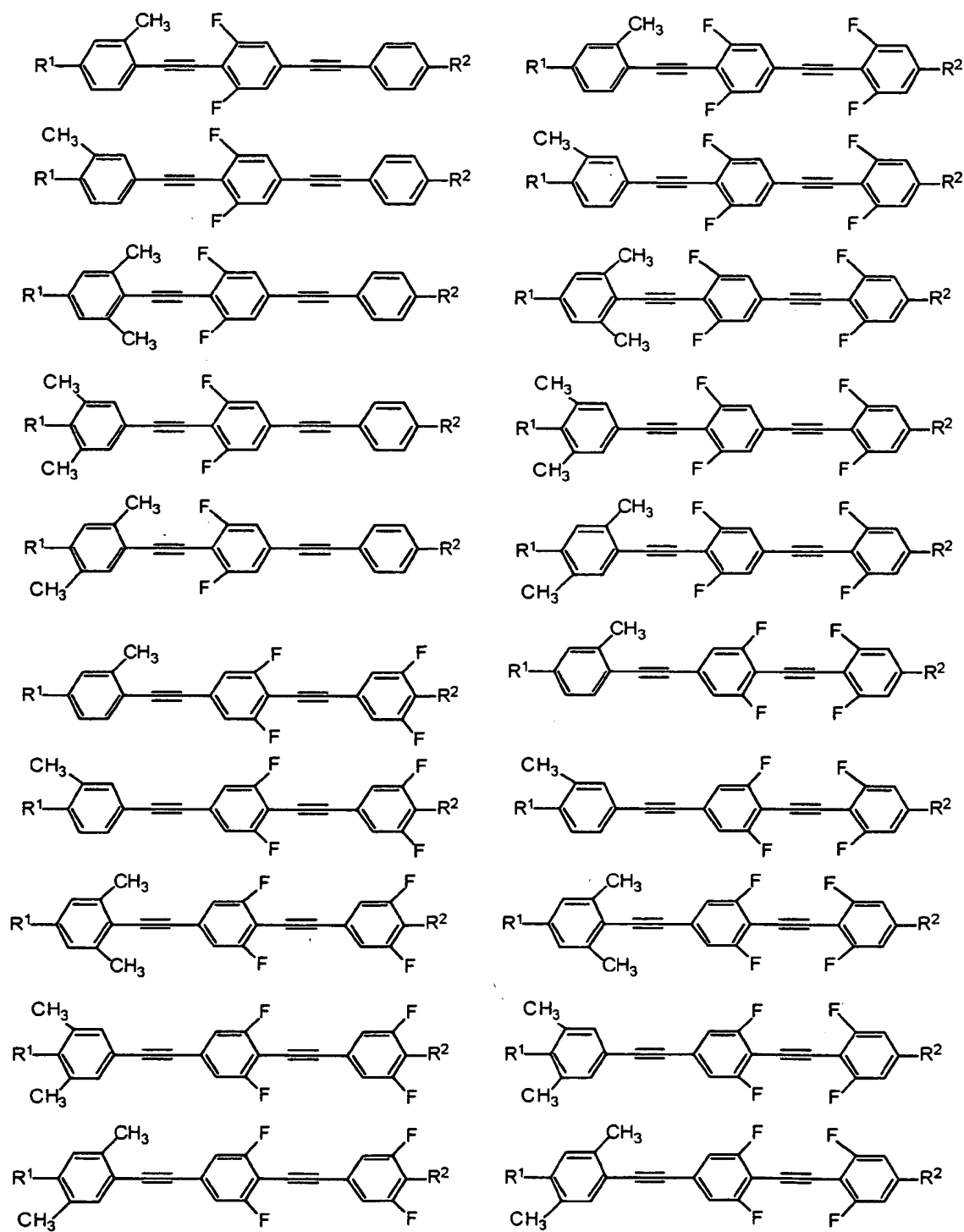
【0034】

【化 30】



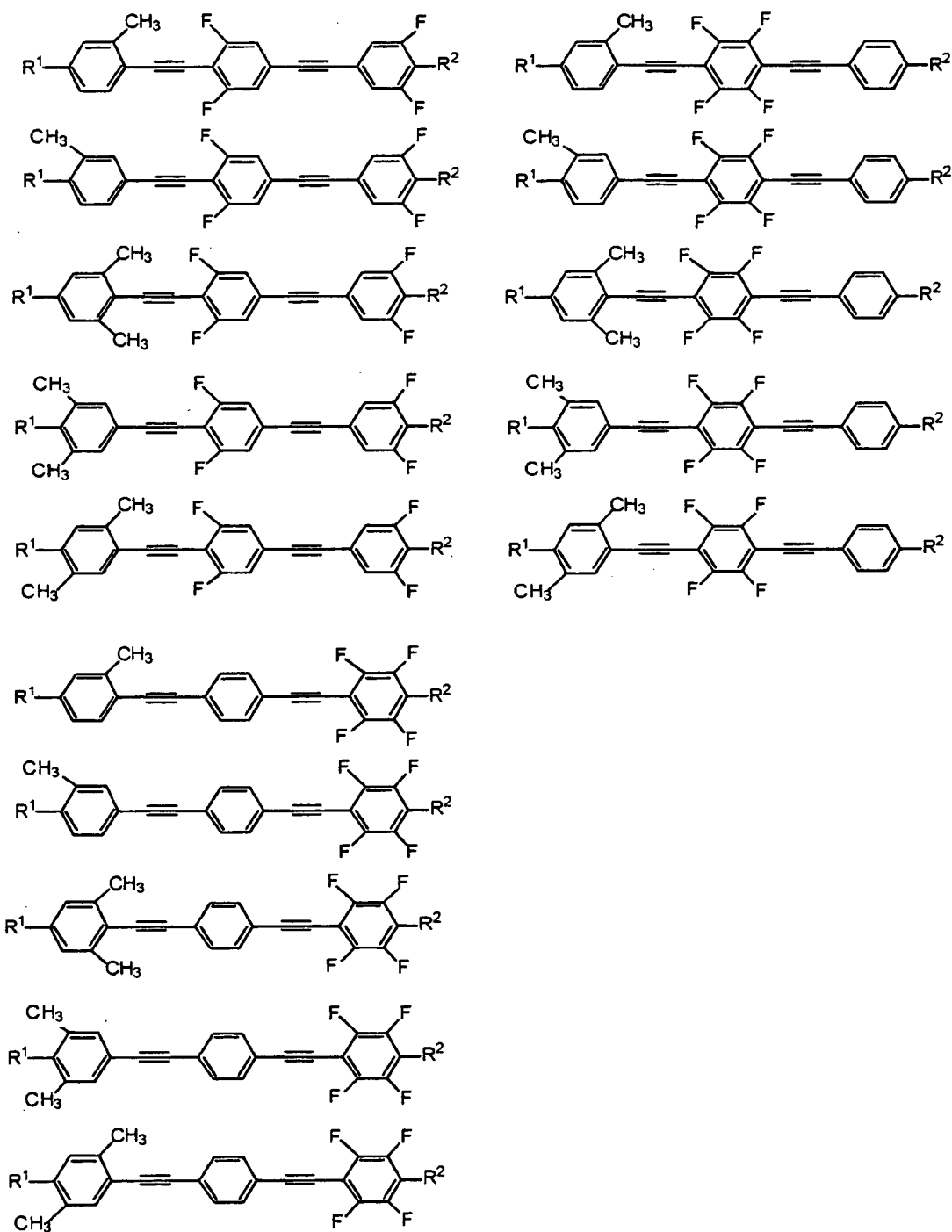
【0035】

【化 31】



【0036】

【化 3 2】



【0037】

上記構造式において、 R^1 及び R^2 は、式(5)中の R^{31} 及び R^{32} に対応する基であって、例えば、水素原子；フッ素原子；メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、ヘプチル基、オクチル基、ノニル基、デシル

基、ウンデシル基、ドデシル基等のアルキル基及びこれらがフッ素原子で置換されたフルオロアルキル基(例えばトリフルオロメチル基); メトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基、ブトキシ基、ペンチルオキシ基、ヘキシルオキシ基、オクチルオキシ基、ノニルオキシ基、デシルオキシ基、ウンデシルオキシ基、ドデシルオキシ基等のアルコキシ基及びこれらがフッ素原子で置換されたフルオロアルコキシ基(例えば1~3個のフッ素原子で置換されたメトキシ基、1~5個のフッ素原子で置換されたエトキシ基); メトキシメチル基、エトキシメチル基、プロポキシメチル基、ブトキシメチル基、ペンチルオキシメチル基、ヘキシルオキシメチル基、ヘプチルオキシメチル基、オクチルオキシメチル基、ノニルオキシメチル基、デシルオキシメチル基、メトキシエチル基、エトキシエチル基、プロポキシエチル基、ブトキシエチル基、ペンチルオキシエチル基、ヘキシルオキシエチル基、ヘプチルオキシエチル基、オクチルオキシエチル基、ノニルオキシエチル基、デシルオキシエチル基、メトキシプロピル基、エトキシプロピル基、プロポキシプロピル基、ブトキシプロピル基、ペンチルオキシプロピル基、ヘキシルオキシプロピル基、ヘプチルオキシプロピル基、オクチルオキシプロピル基、ノニルオキシプロピル基、メトキシブチル基、エトキシブチル基、プロポキシブチル基、ブトキシブチル基、ペンチルオキシブチル基、ヘキシルオキシブチル基、ヘプチルオキシブチル基、オクチルオキシブチル基、メトキシペンチル基、エトキシペンチル基、プロポキシペンチル基、ブトキシペンチル基、ペンチルオキシペンチル基、ヘキシルオキシペンチル基、ヘプチルオキシペンチル基等のアルコキシアルキル基及びこれらがフッ素原子で置換されたフルオロアルコキシアルキル基; 2-メチルプロピル基、2-メチルブチル基、3-メチルブチル基、3-メチルペンチル基等の分枝アルキル基及びこれらがフッ素原子で置換されたフルオロ分枝アルキル基; 2-メチルプロピルオキシ基、2-メチルブチルオキシ基、3-メチルブチルオキシ基、3-メチルペンチルオキシ基等の分枝アルキルオキシ基及びこれらがフッ素原子で置換されたフルオロ分枝アルキルオキシ基; 4-メチルシクロヘキシル基、4-エチルシクロヘキシル基、4-プロピルシクロヘキシル基、4-ブチルシクロヘキシル基、4-ペンチルシクロヘキシル基、4-ヘキシルシクロヘキシル基、4-ヘプチルシクロヘキシル基、4-オクチルシ

クロヘキシル基、4-ノニルシクロヘキシル基、4-デシルシクロヘキシル基等の4-アルキル-シクロアルキル基及びこれらがフッ素原子で置換された4-フルオロアルキル-シクロアルキル基；4-プロピルシクロヘキセニル基、4-ペンチルシクロヘキセニル基等の4-アルキル-シクロアルケニル基及びこれらがフッ素原子で置換された4-フルオロアルキル-シクロアルケニル基；シアノ基； $-SF_5$ ； $-NC S$ 等が挙げられる。

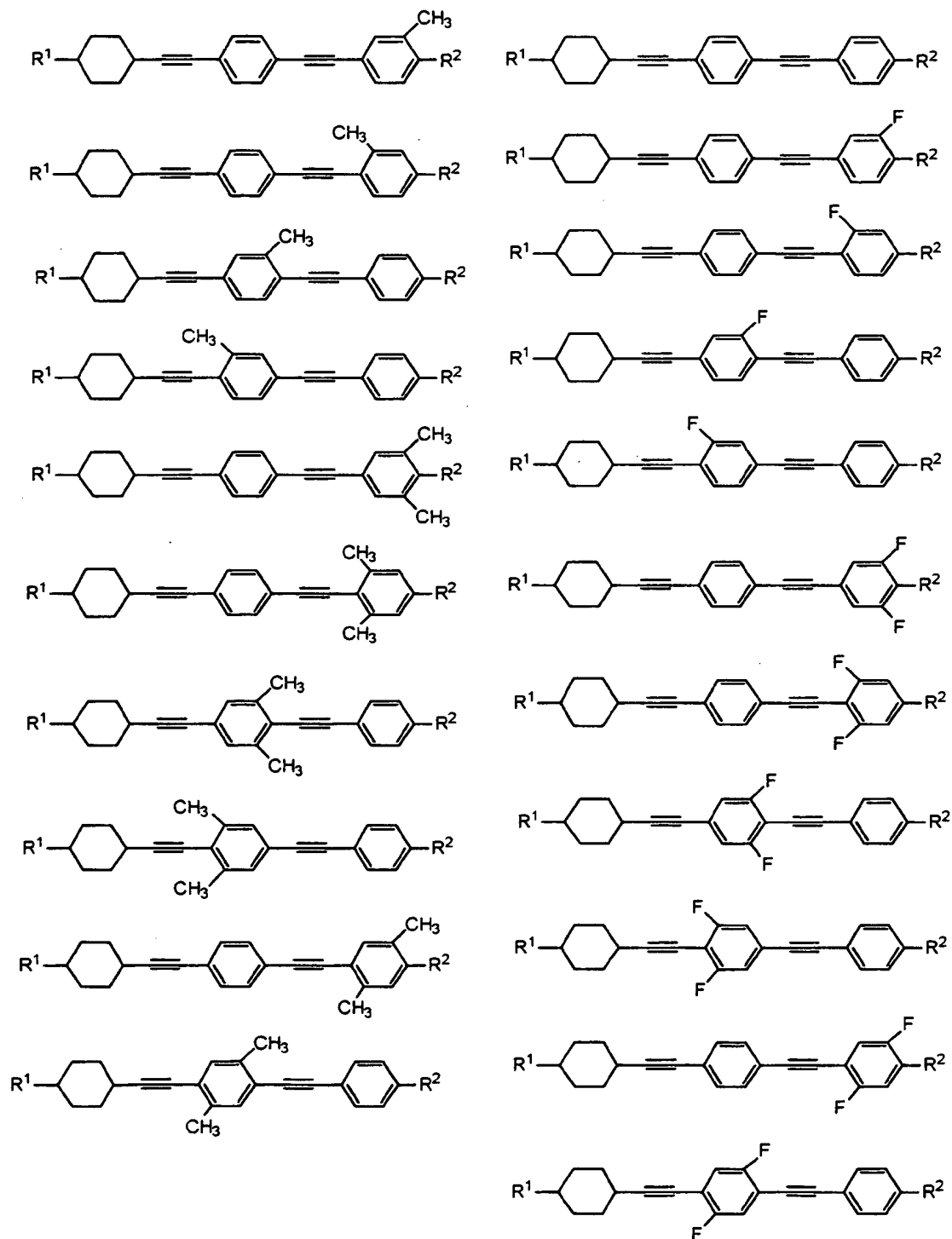
【0038】

式(6)中 $A^{25} \sim A^{36}$ は、それぞれ独立に水素原子、フッ素原子又は炭素数1～10のアルキル基を示す。 m は0又は1である。 R^{41} は水素原子、直鎖もしくは分枝のフッ素原子で置換されていてもよい炭素数1～12のアルキル基を示す。 R^{42} は、 R^{41} 、フッ素原子、シアノ基、4- R^{43} -(シクロアルキル)基、4- R^{43} -(シクロアルケニル)基又は $R^{44}-(O)q^{41}$ 基を示す。但し、 R^{43} は水素原子、直鎖もしくは分枝のフッ素原子で置換されていてもよい炭素数1～12のアルキル基を示し、 R^{44} は直鎖もしくは分枝のフッ素原子で置換されていてもよい炭素数1～12のアルキル基を示す。 q^{41} は0又は1を示す。

式(6)で示される化合物の具体例としては、下記構造式で示される化合物等が挙げられる。

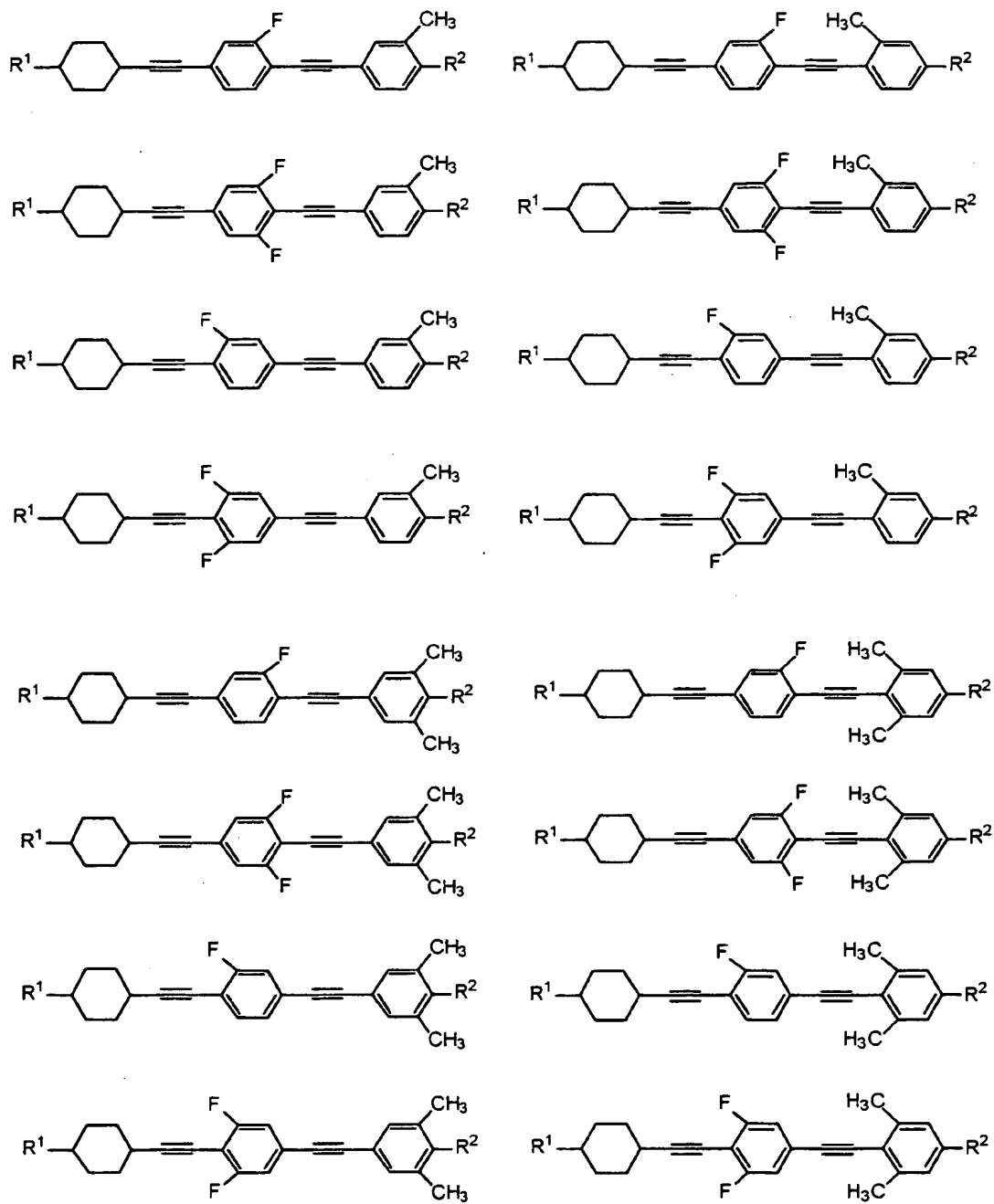
【0039】

【化 3 3】



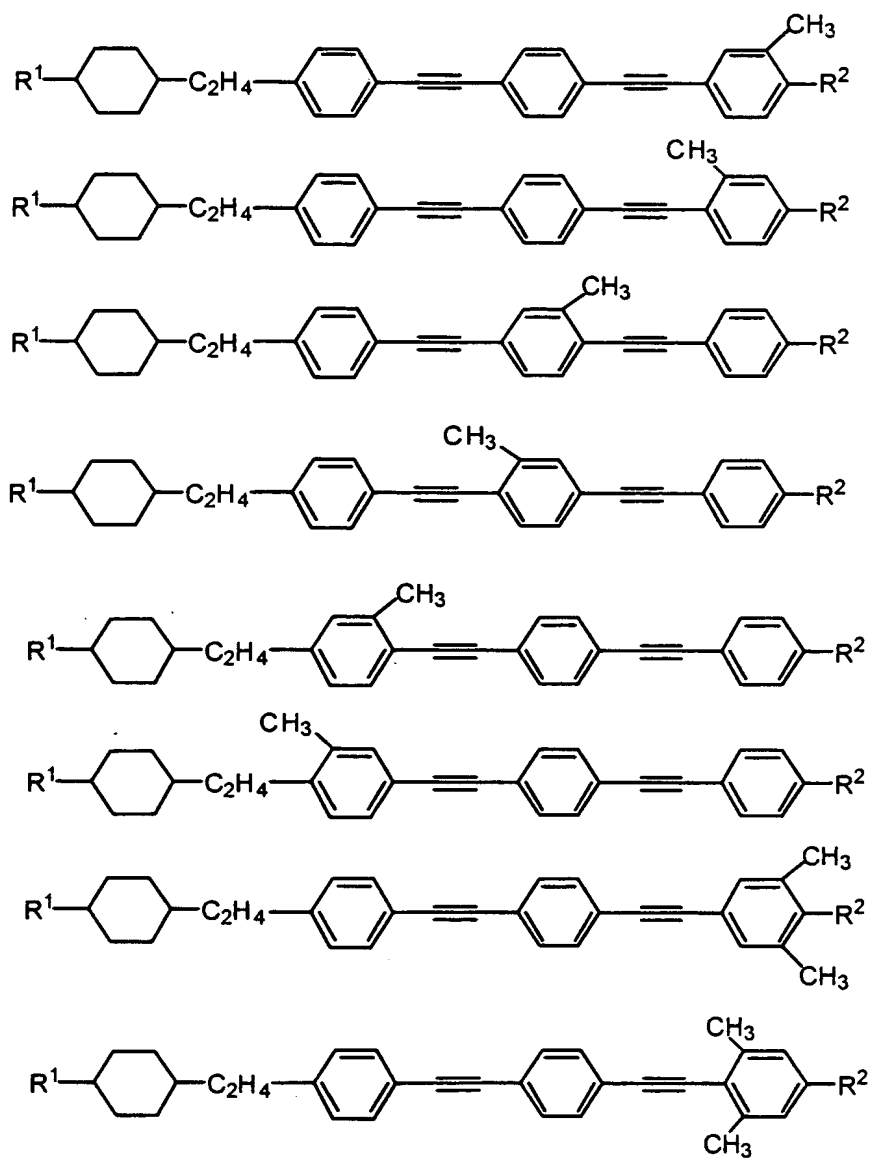
【0040】

【化 3 4】



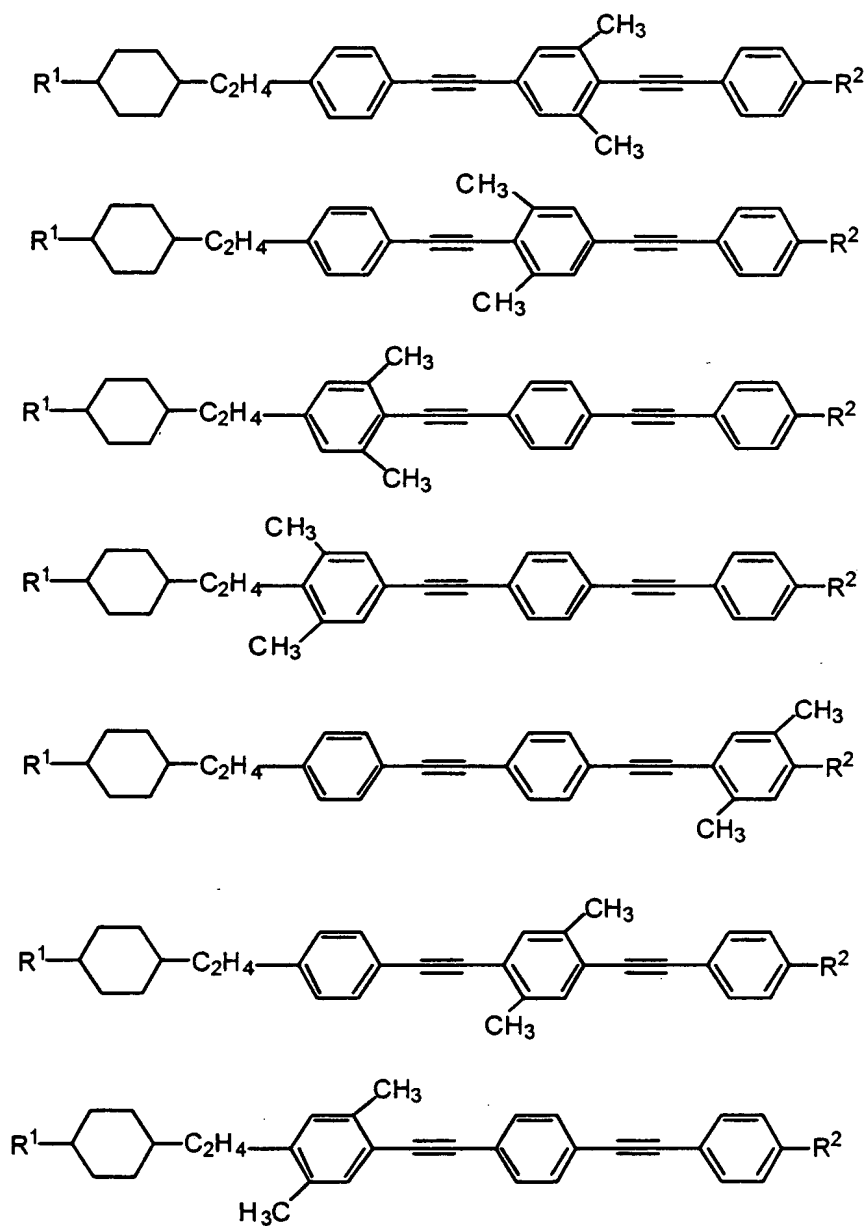
【0 0 4 1₁】

【化 3 5】



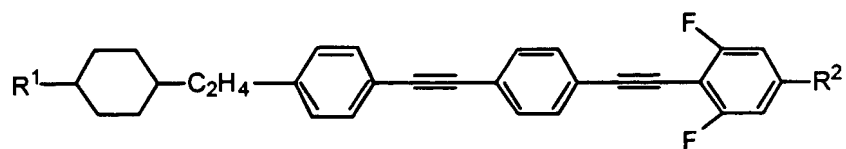
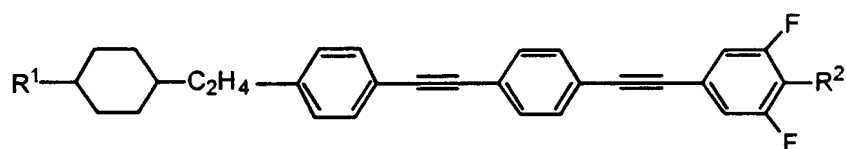
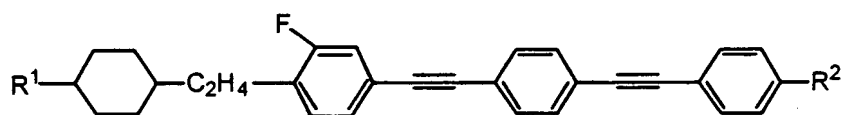
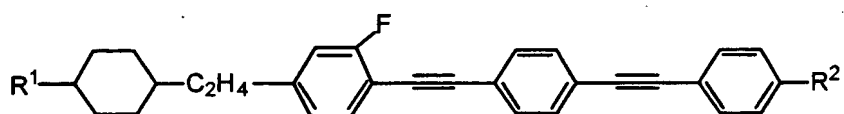
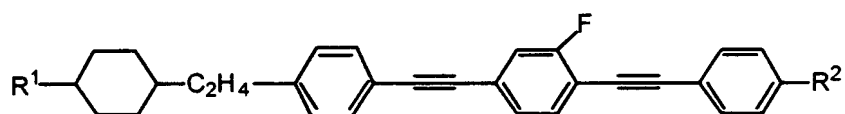
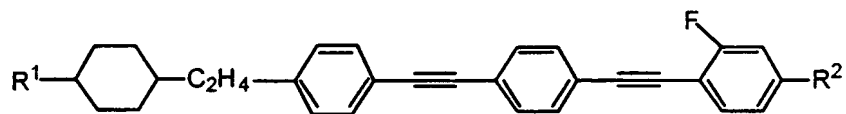
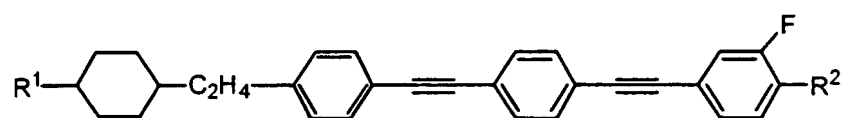
【0 0 4 2】

【化 36】



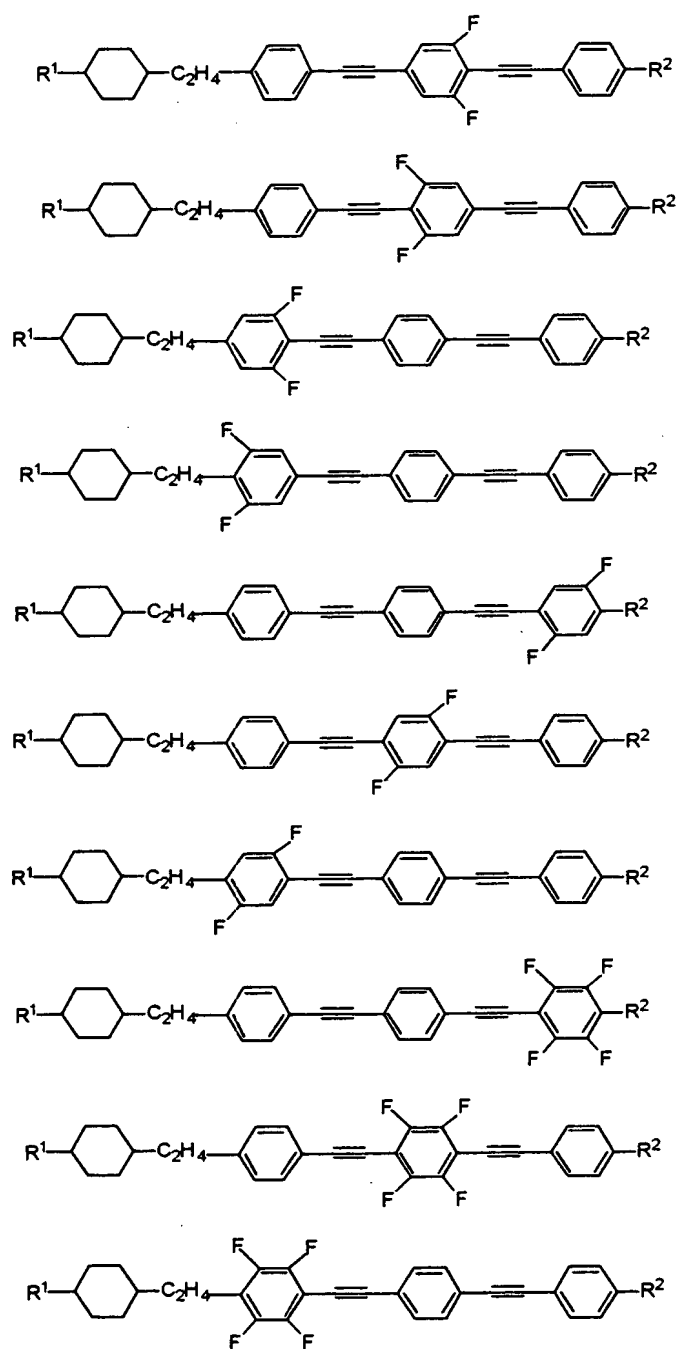
【0043】

【化 37】



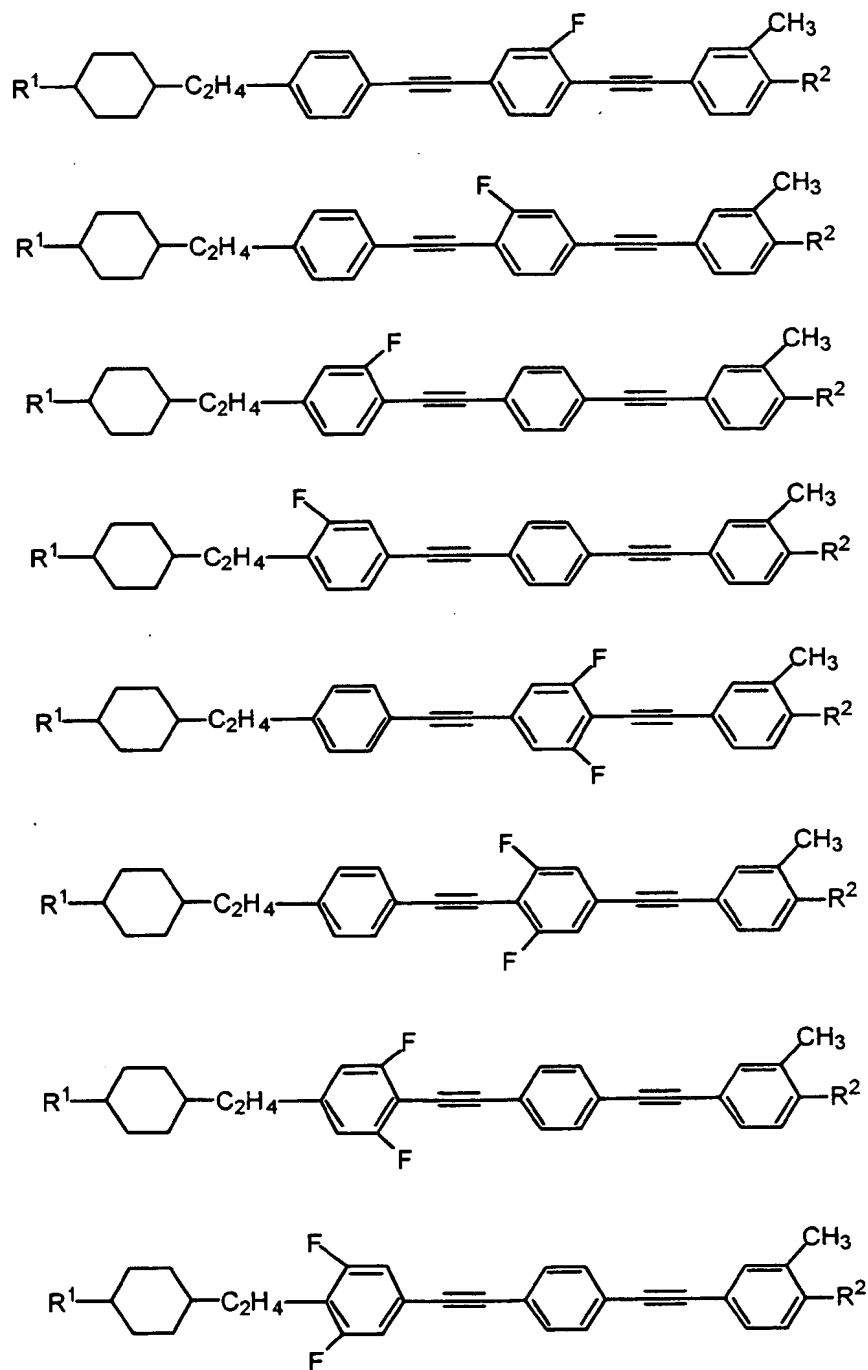
【0044】

【化 38】



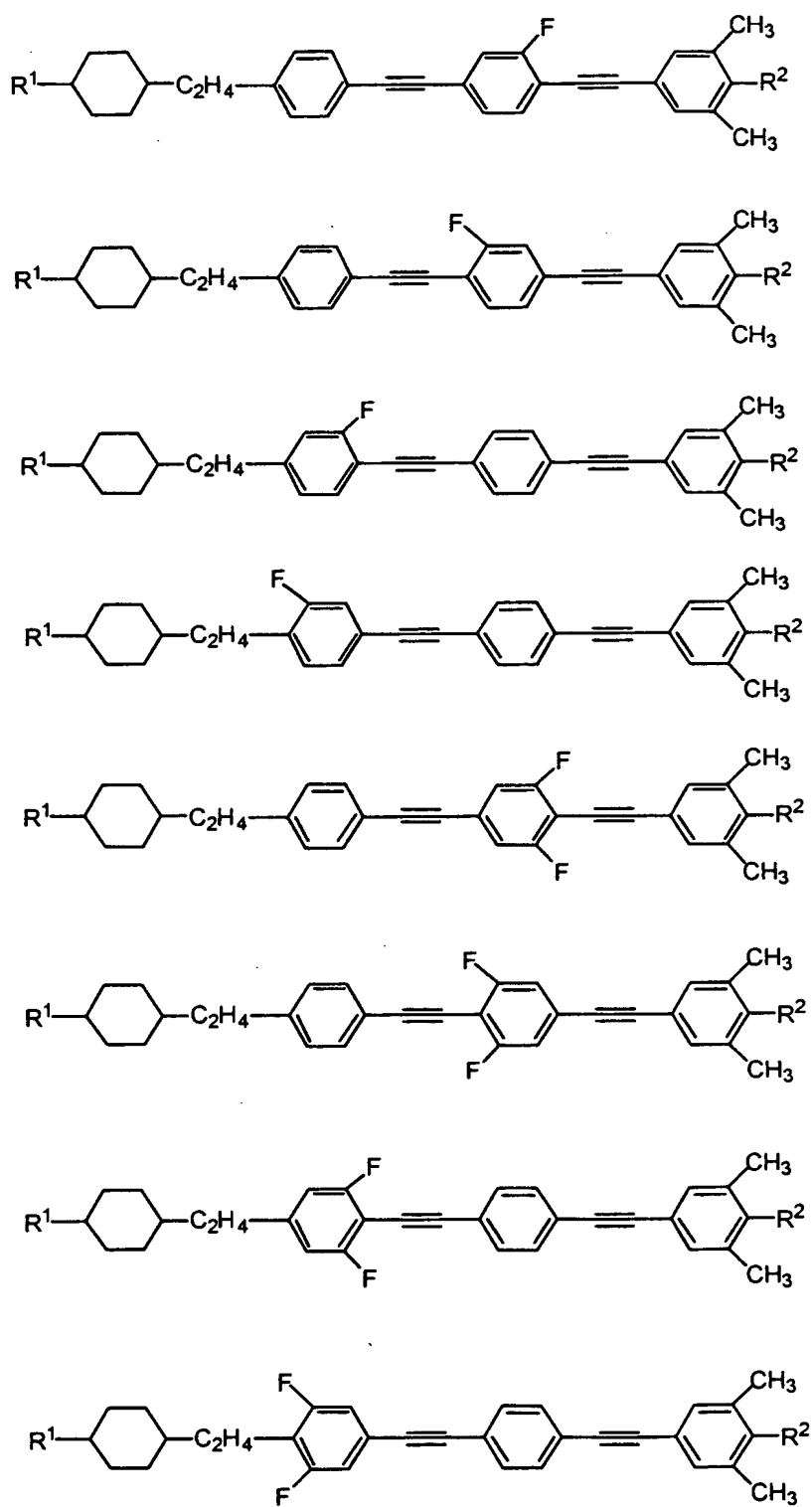
【0045】

【化 39】



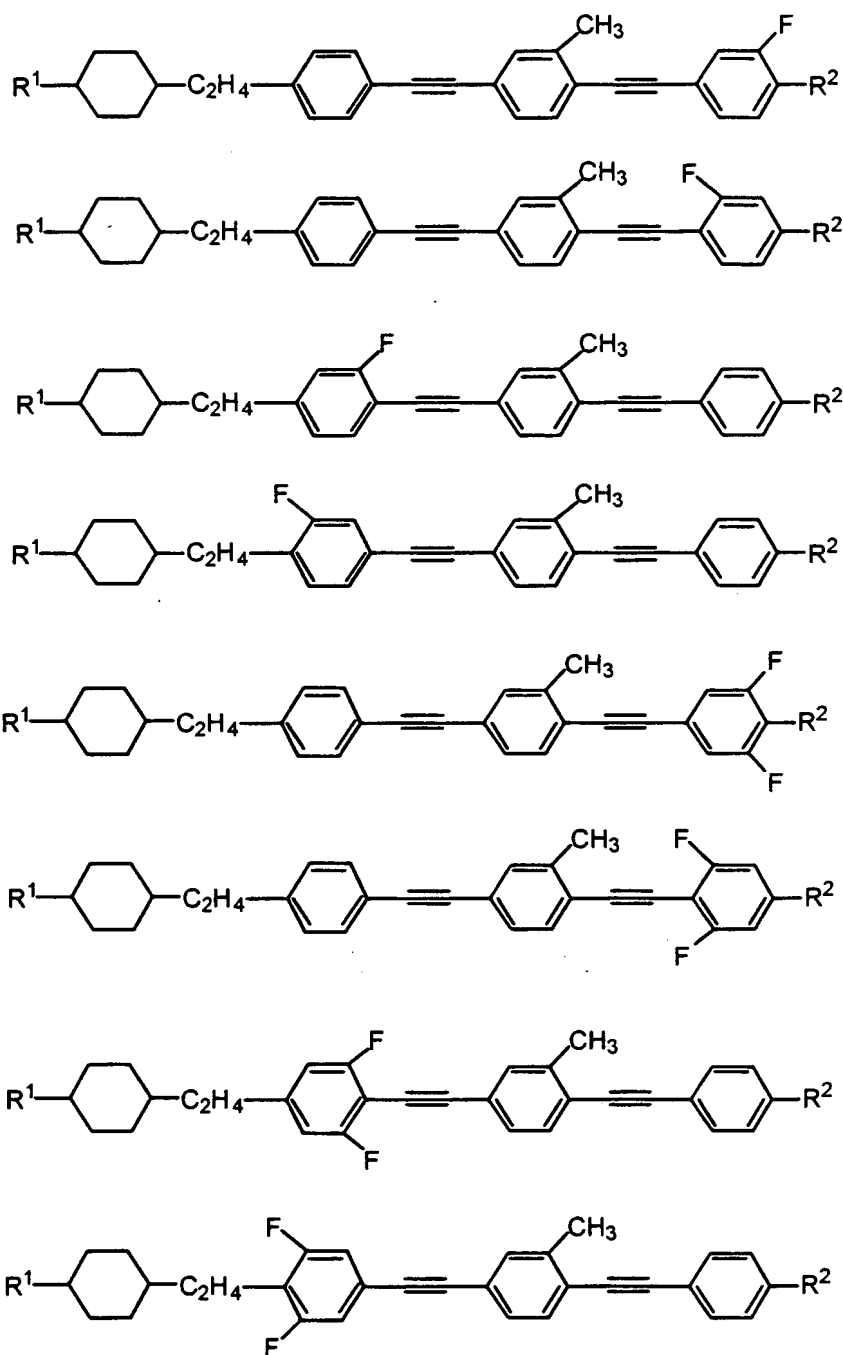
【0046】

【化 4 0】



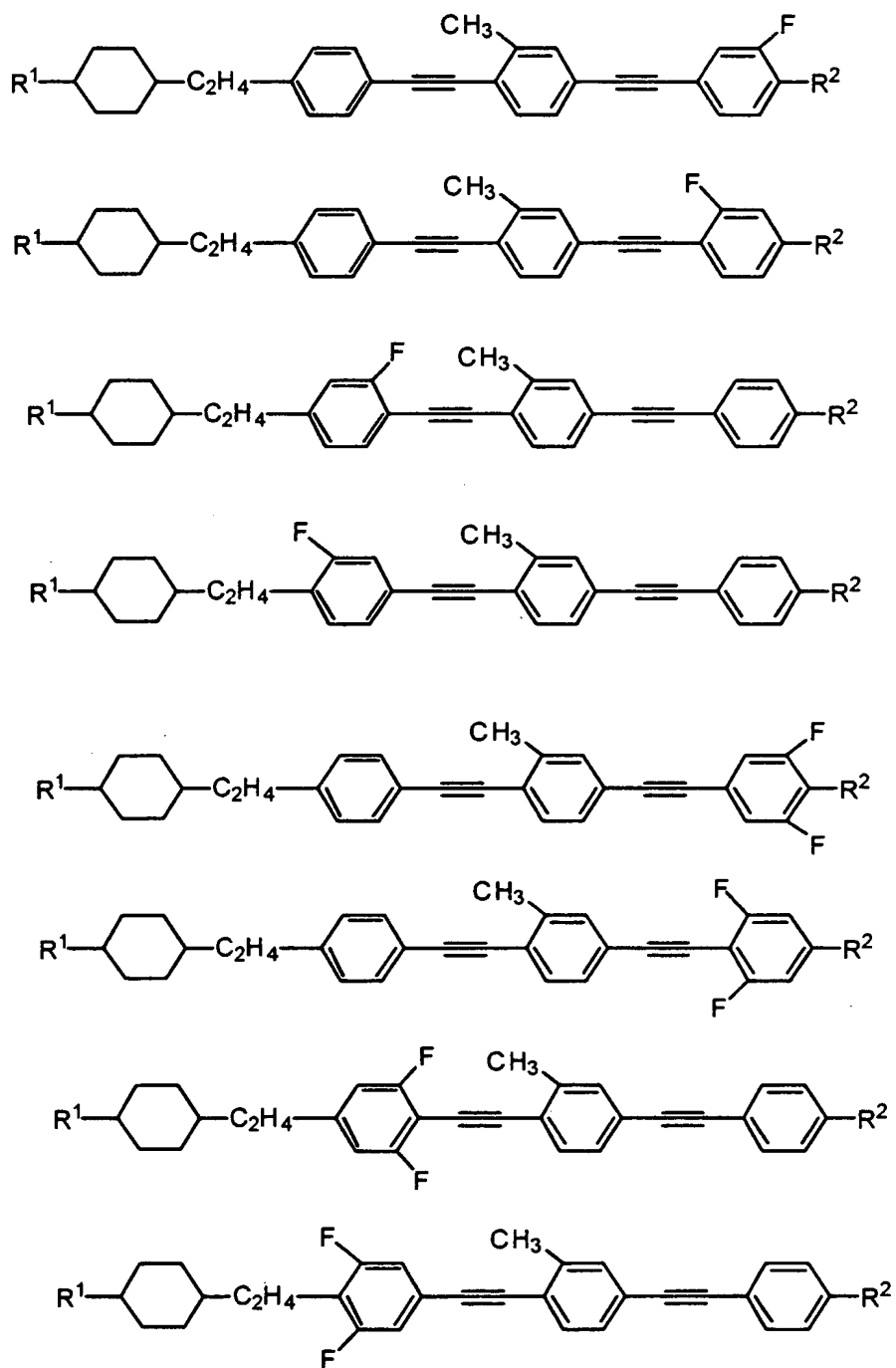
【 0 0 4 7】

【化 4 1】



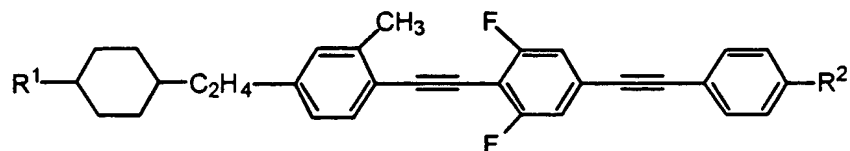
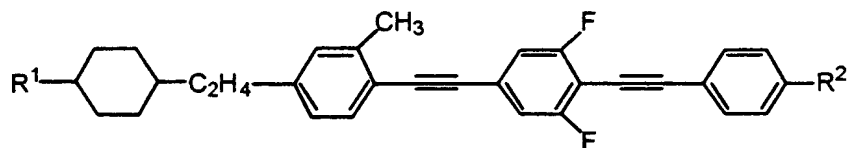
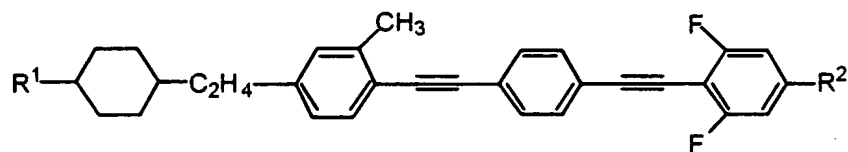
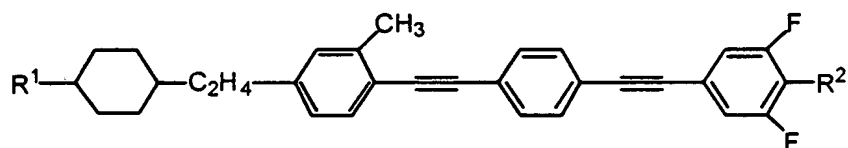
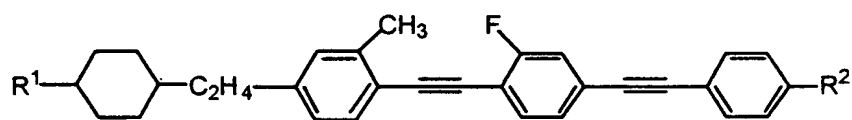
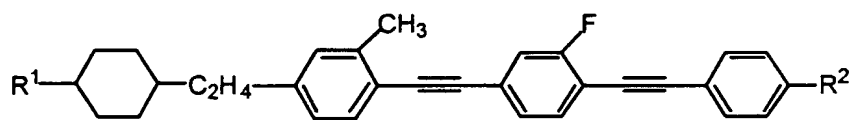
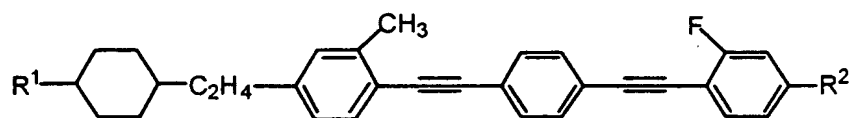
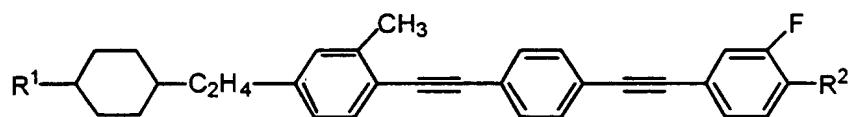
【0048】

【化 4 2】



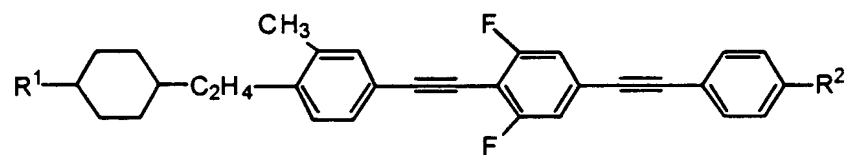
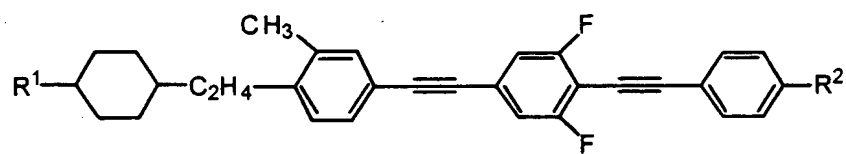
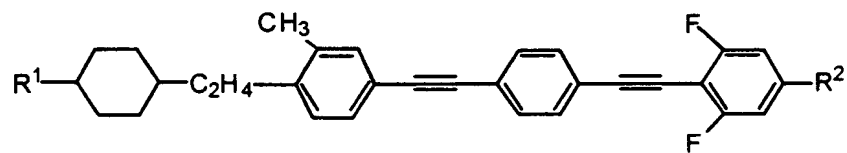
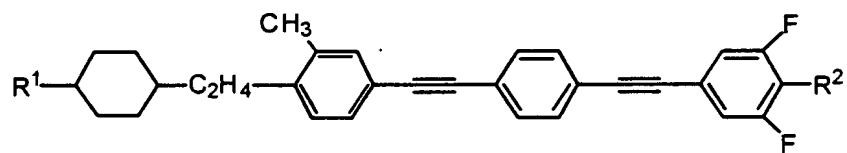
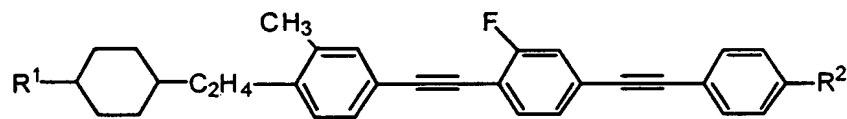
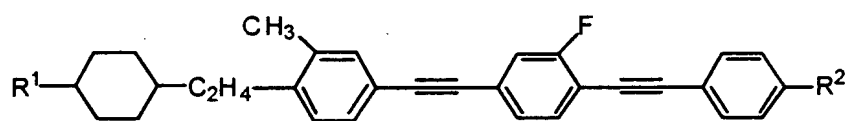
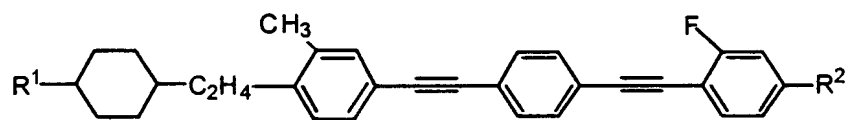
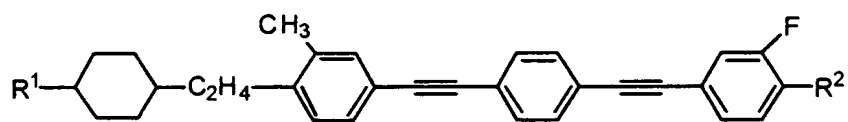
【0049】

【化 4 3】



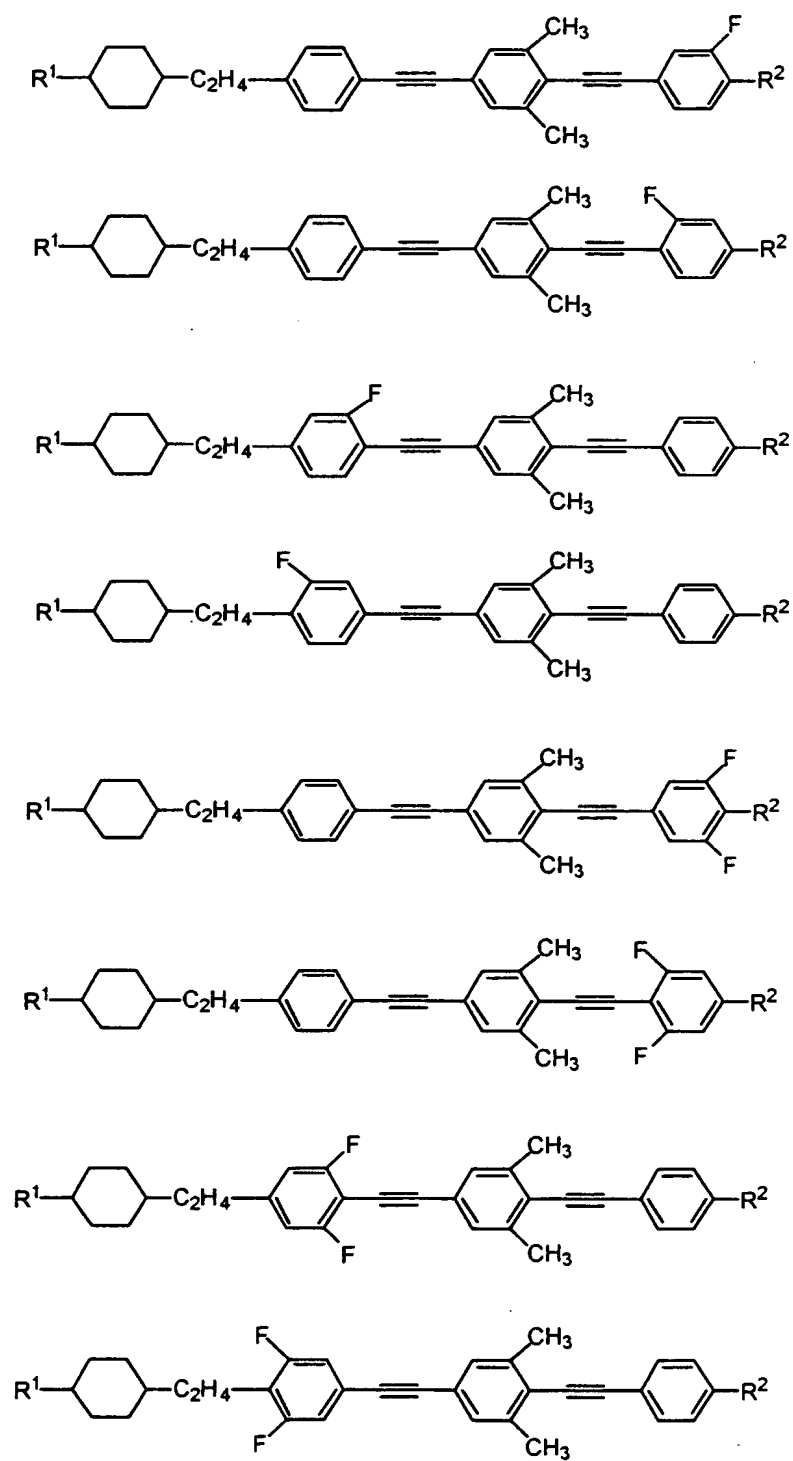
【0050】

【化 4 4】



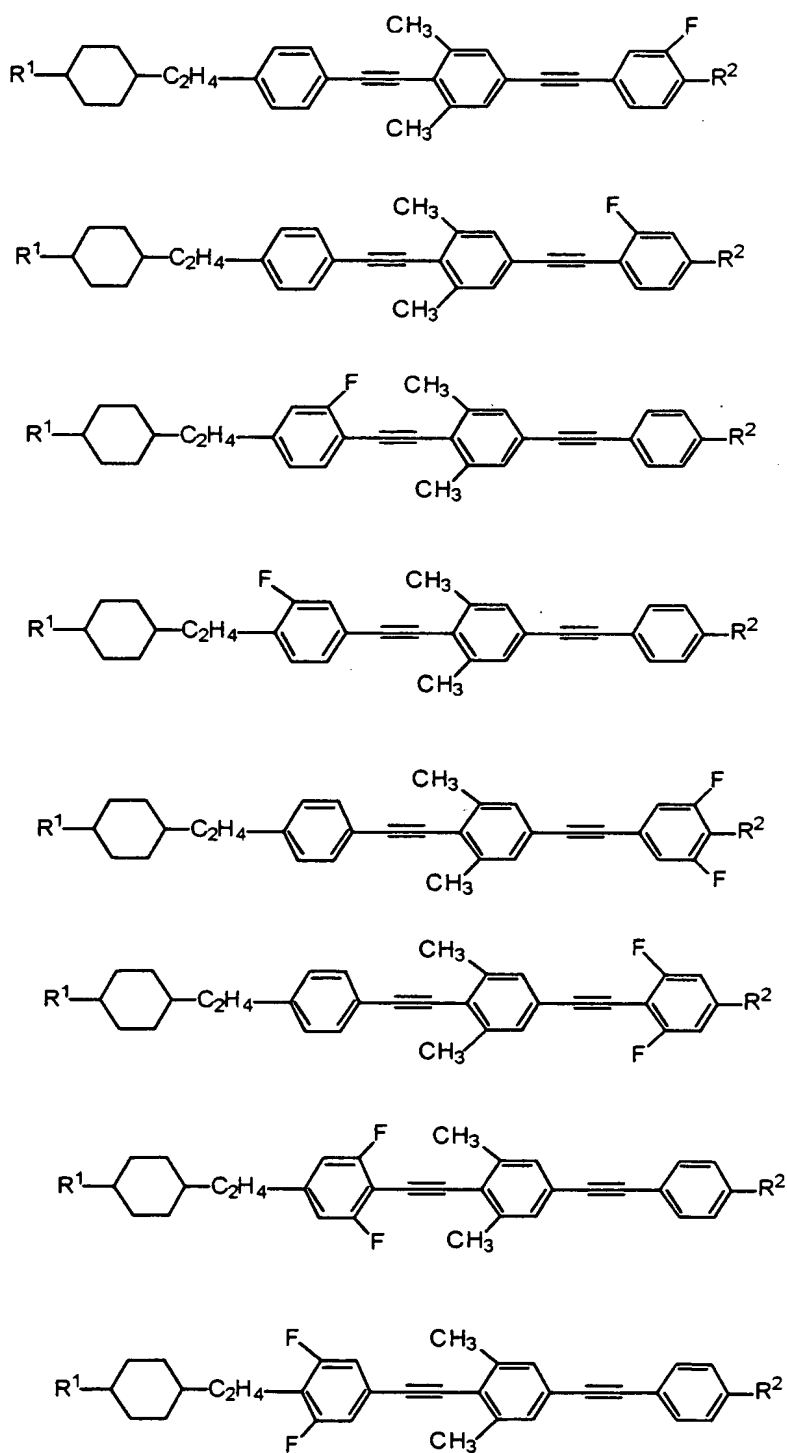
【0051】

【化 45】



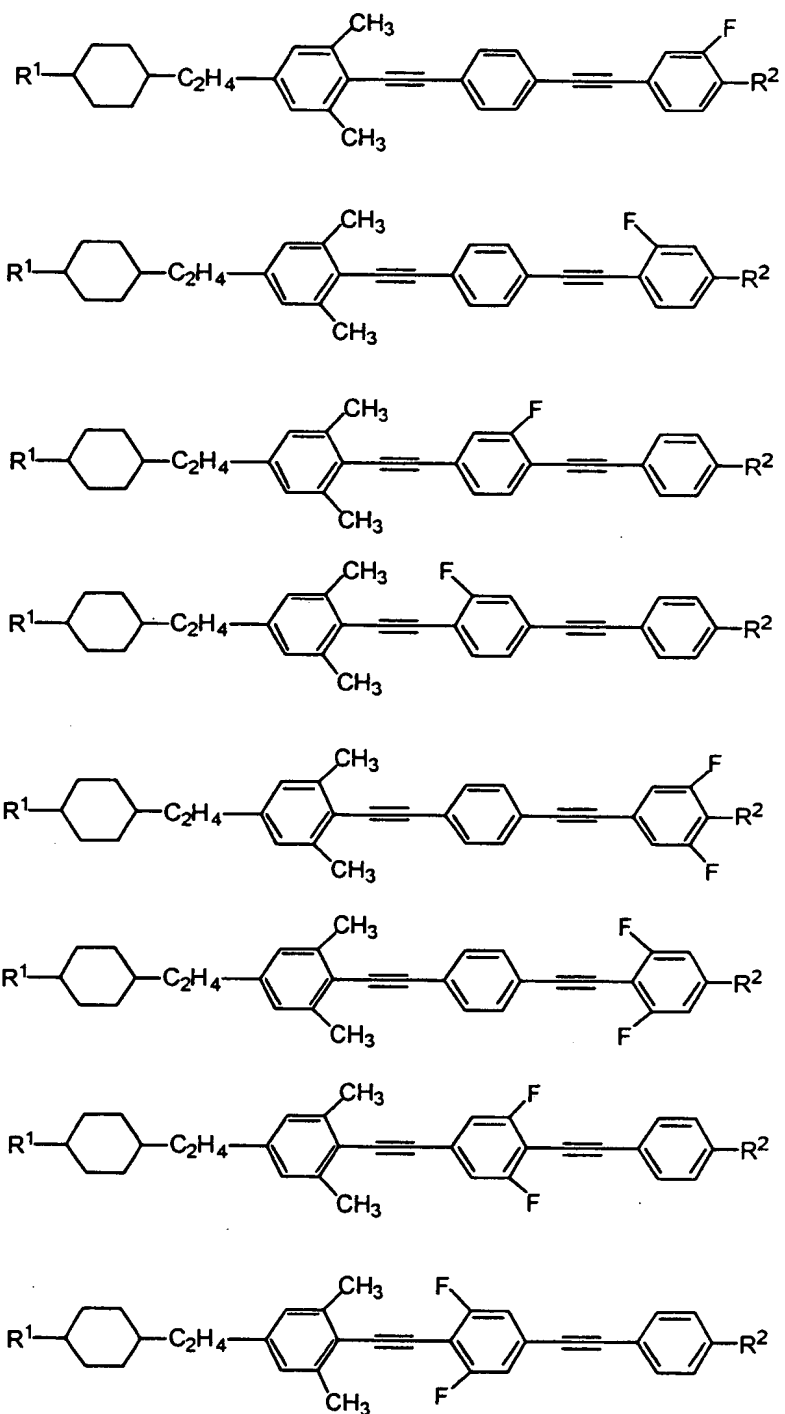
【0052】

【化 46】



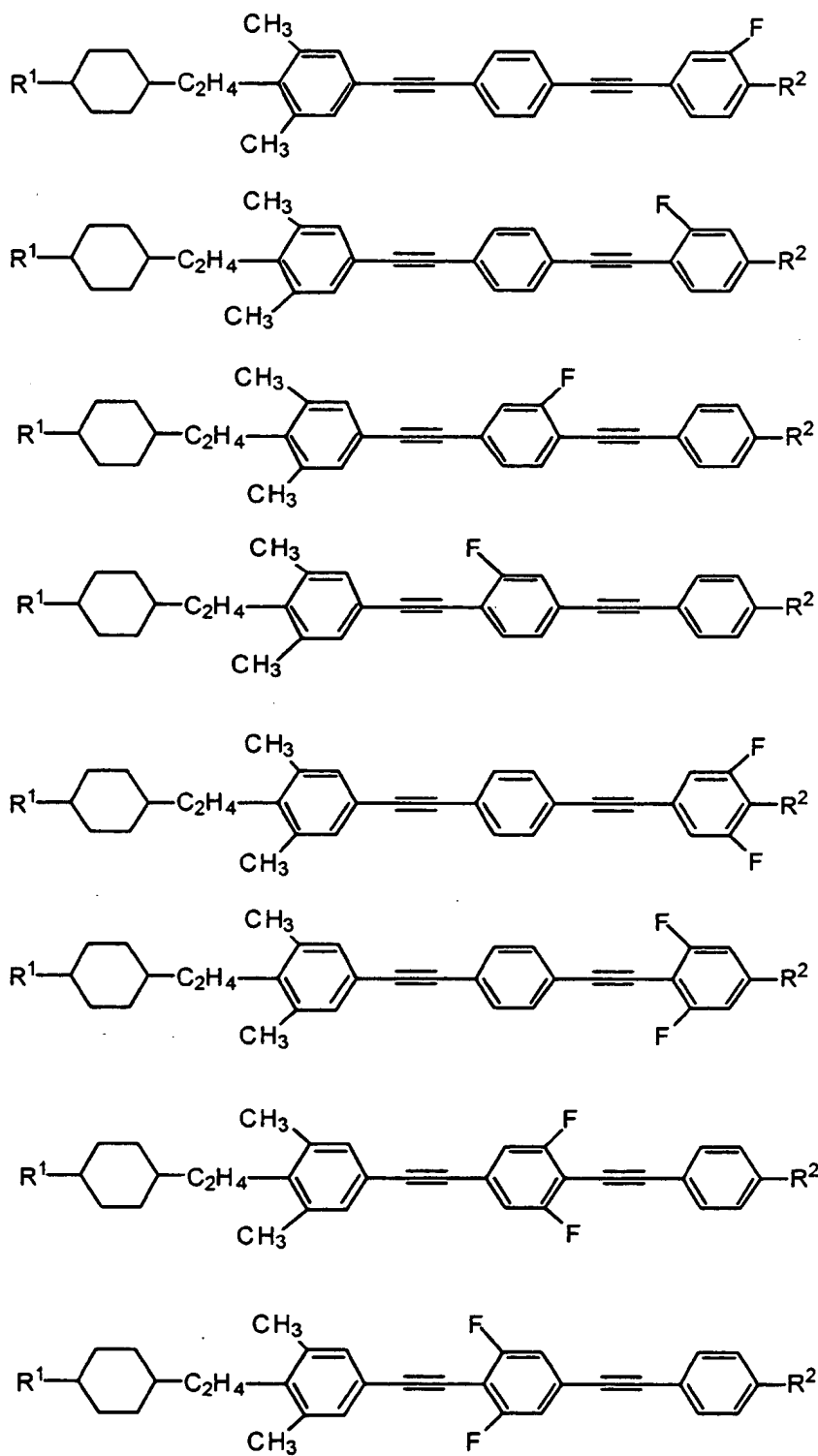
【0053】

【化 47】



【0054】

【化 4 8】



【0055】

上記構造式において、R¹及びR²は、式中(6)中のR⁴¹及びR⁴²に対応する基

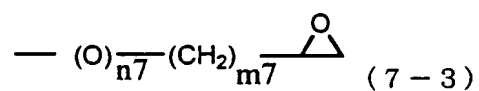
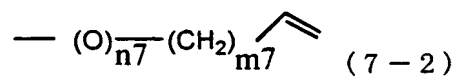
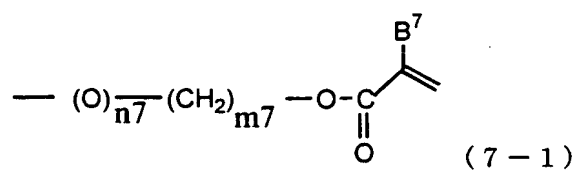
であって、具体例としては、 $-SF_5$ 、 $-NCS$ を除く、上記式(5)の化合物の例示で説明した R^{31} 及び R^{32} に対応する R^1 及び R^2 の例示と同様なものが挙げられるが、それらに限定されない。

【0056】

式(7)中、環A、環B、環C及び環Dは、それぞれ独立に、1,4-フェニレン、1,4-シクロヘキシレン、1,4-シクロヘキセニレン、4,1-シクロヘキセニレン、2,5-シクロヘキセニレン、5,2-シクロヘキセニレン、3,6-シクロヘキセニレン、6,3-シクロヘキセニレン、2,5-ピリミジンジイル、5,2-ピリミジンジイル、2,5-ピリジンジイル、5,2-ピリジンジイル、2,5-ジオキサンジイル、もしくは5,2-ジオキサンジイルを示し、環A、環B、環C及び環D上の水素原子はフッ素原子に置換されていてもよい。 R^{51} 及び R^{52} は水素原子、フッ素原子、フルオロメチル基、ジフルオロメチル基、トリフルオロメチル基、フルオロメトキシ基、ジフルオロメトキシ基、トリフルオロメトキシ基、シアノ基、炭素数1~12のアルキル基、炭素数3~12のアルケニル基、炭素数3~12のアルキニル基、炭素数1~12のアルコキシ基、炭素数3~12のアルケニルオキシ基、炭素数3~12のアルキニルオキシ基、炭素数2~16のアルコキシアルキル基、炭素数3~16のアルコキシアルケニル基、式(7-1)で表される基、式(7-2)で表される基又は式(7-3)で表される基を示す(但し、式(7-1)~(7-3)中、 m^7 は1~12の整数、 n^7 は0または1を表す)。これらのアルキル基、アルケニル基、アルキニル基中の少なくとも1つのメチレン基は、酸素原子、イオウ原子又はケイ素原子で置換されてもよく、直鎖または分岐のどちらでもよい。 Z^1 、 Z^2 及び Z^3 はそれぞれ独立に、 $-COO-$ 、 $-OCO-$ 、 $-OCH_2-$ 、 $-CH_2O-$ 、炭素数1~5のアルキレン基、炭素数2~5のアルケニレン基、炭素数2~5のアルキニレン基もしくは単結合を示す。 b 、 c 及び d は、それぞれ独立に0又は1であり、かつ $b + c + d \geq 1$ を満たす。)

【0057】

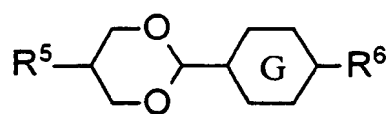
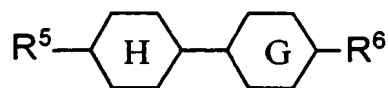
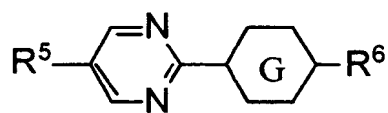
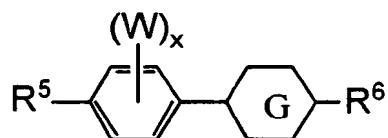
【化 4 9】



式(7)で示される化合物としては、例えば、下記構造式で示される化合物等が挙げられる。

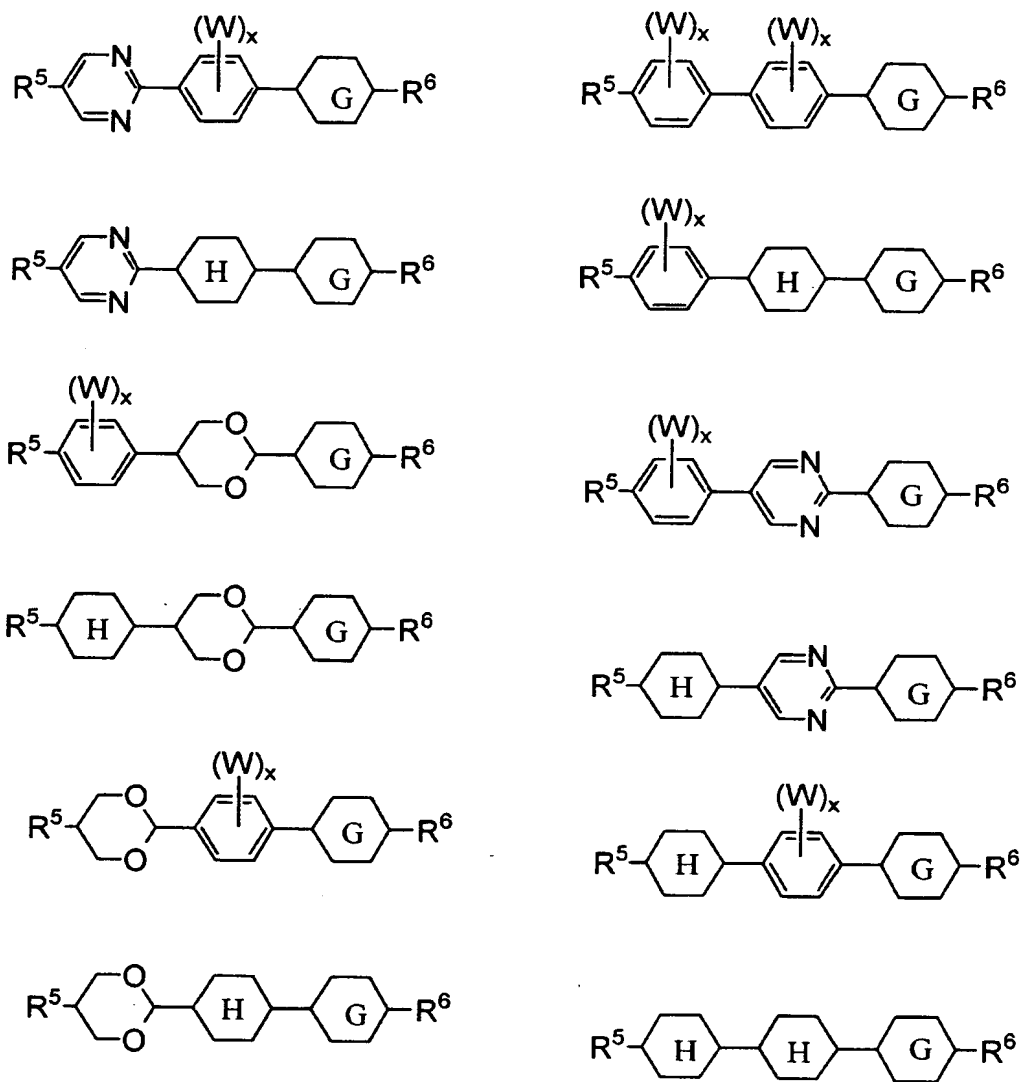
【0 0 5 8】

【化 5 0】



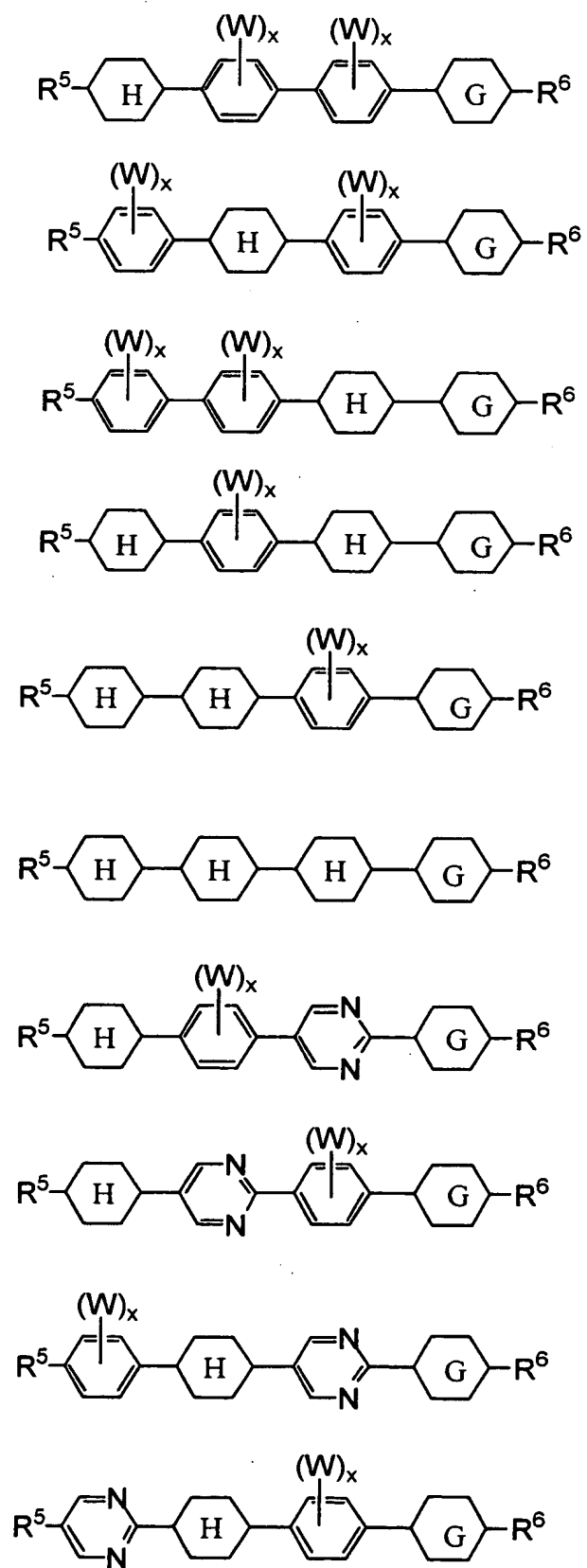
【0 0 5 9】

【化 51】



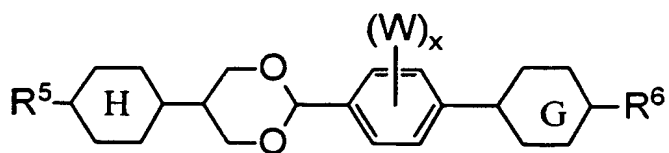
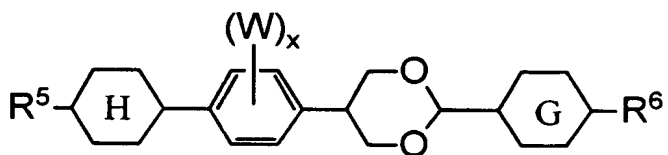
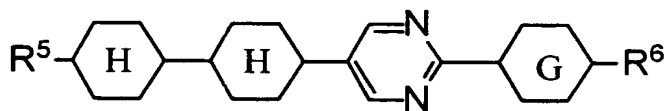
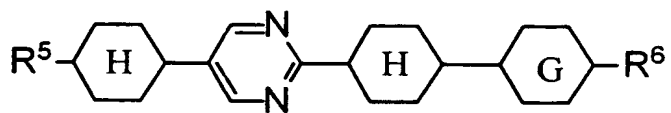
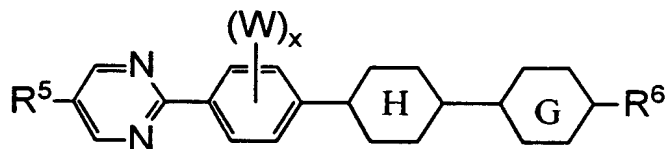
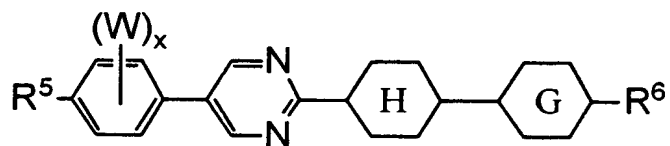
【0060】

【化 52】



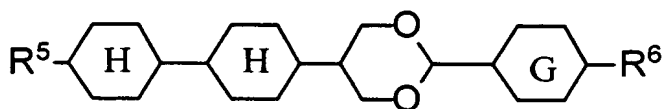
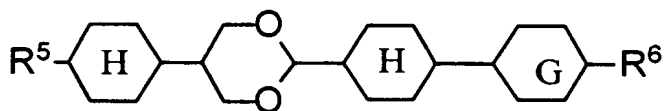
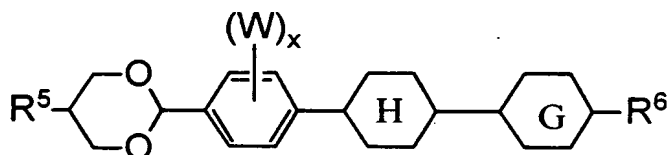
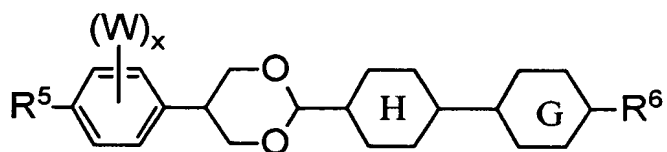
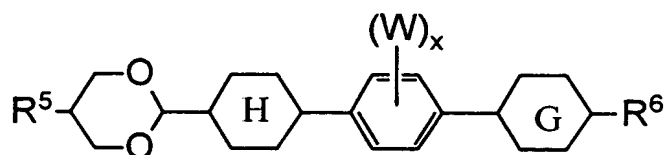
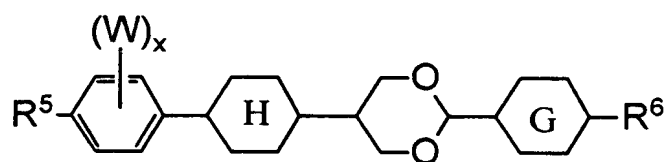
【0061】

【化53】



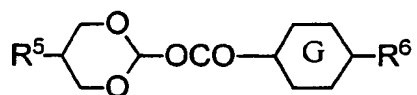
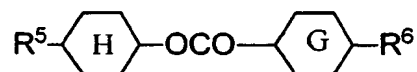
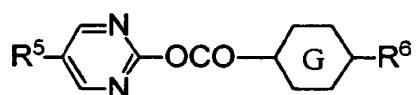
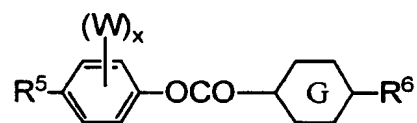
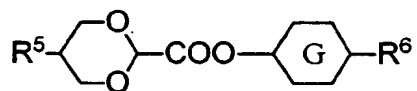
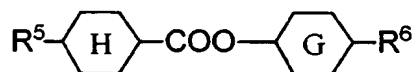
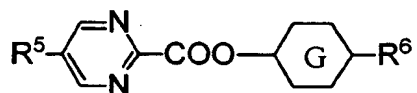
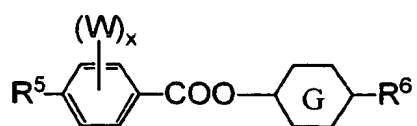
【0062】

【化 54】



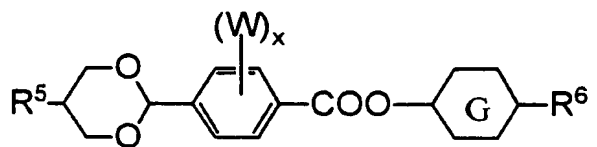
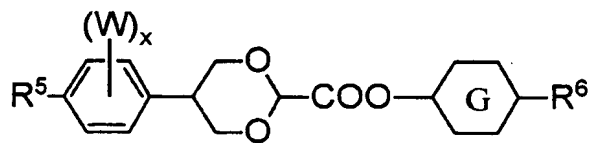
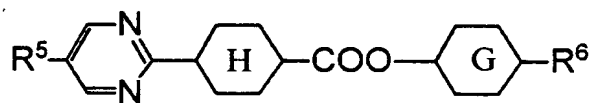
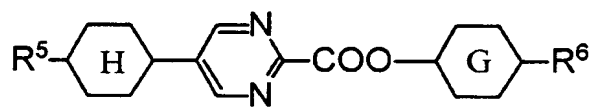
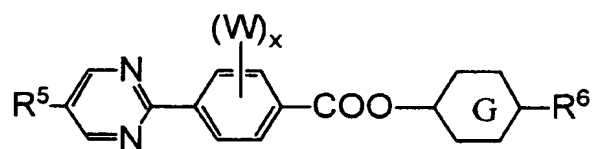
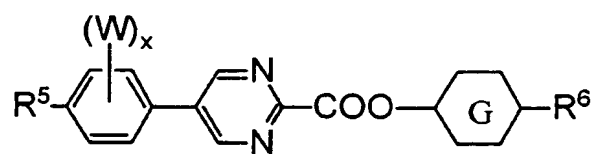
【0063】

【化 55】



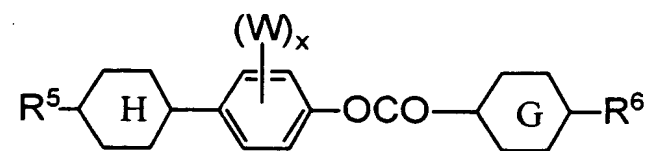
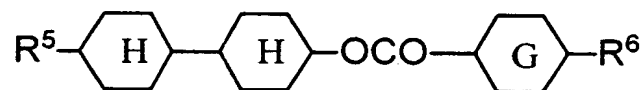
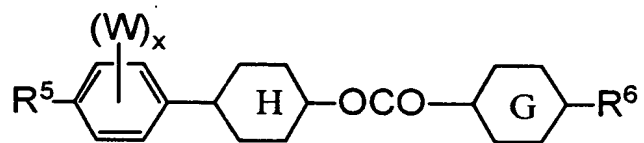
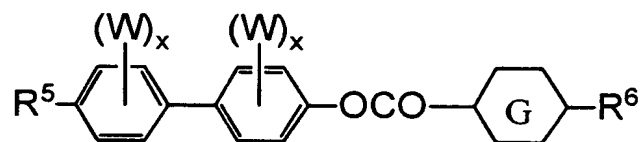
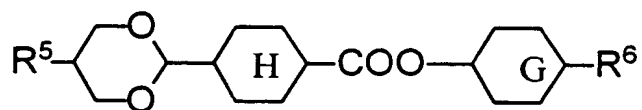
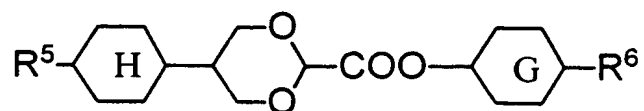
【0064】

【化 56】



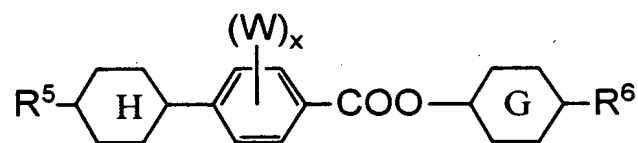
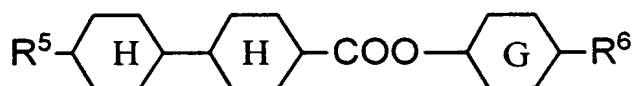
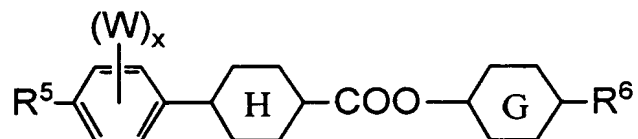
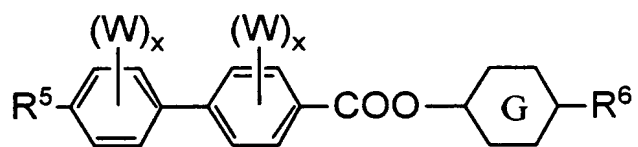
【0065】

【化 57】



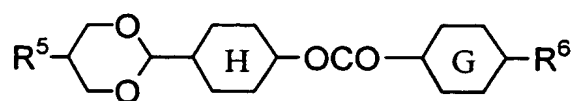
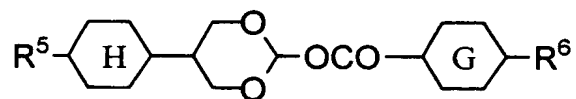
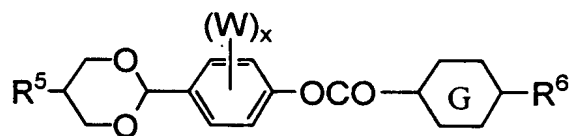
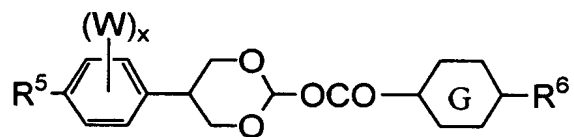
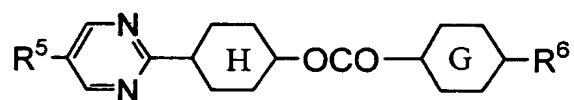
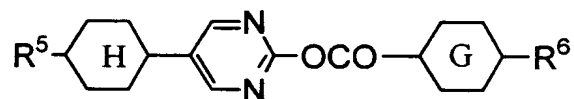
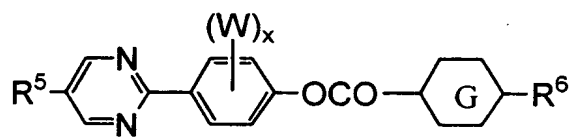
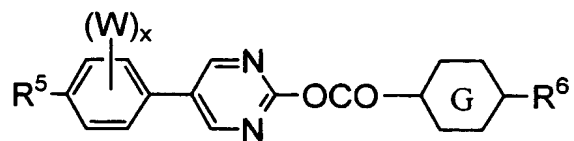
【0066】

【化 58】



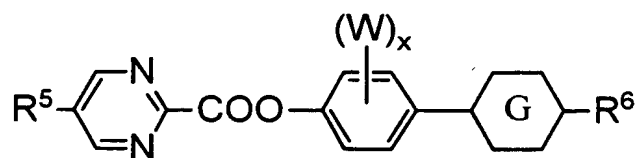
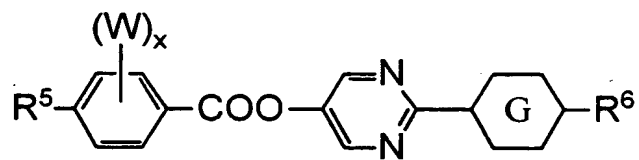
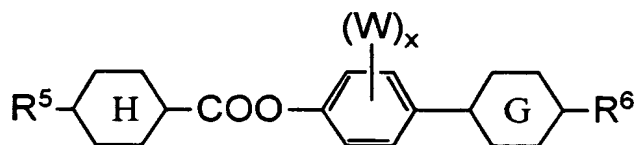
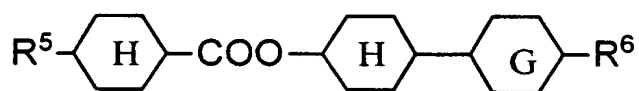
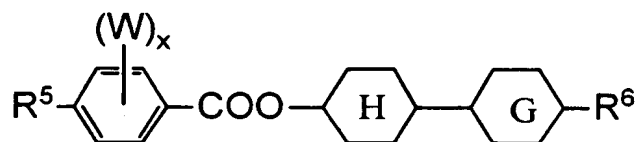
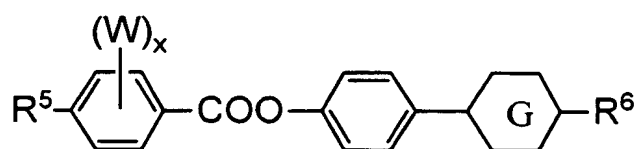
【0067】

【化 59】



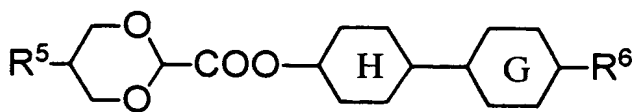
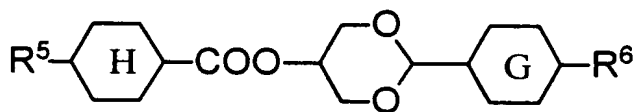
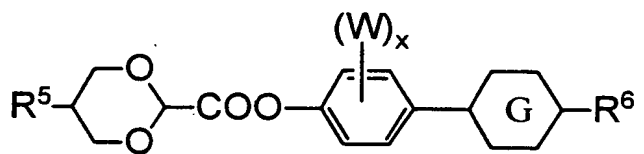
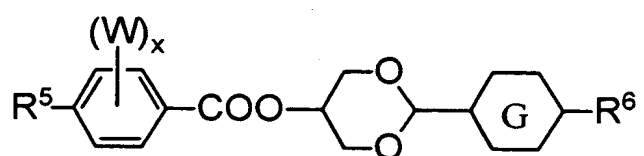
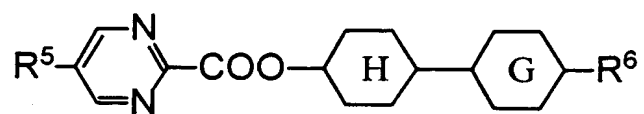
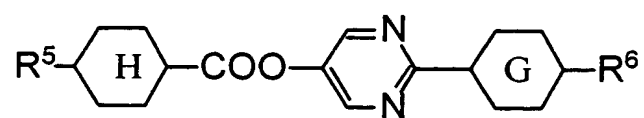
【0068】

【化 60】



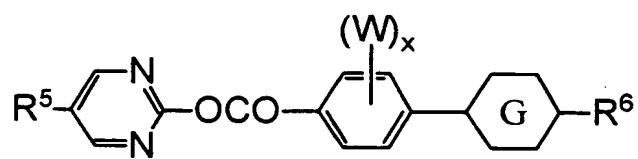
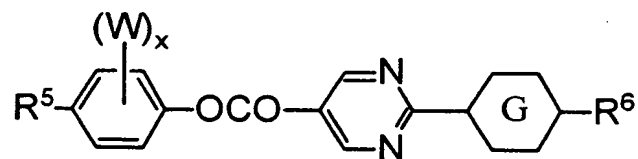
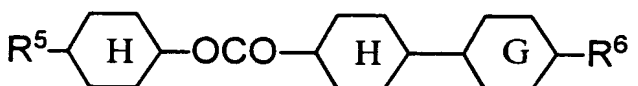
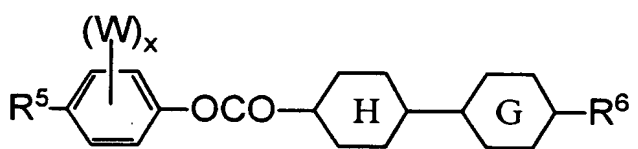
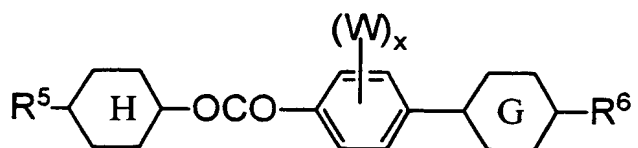
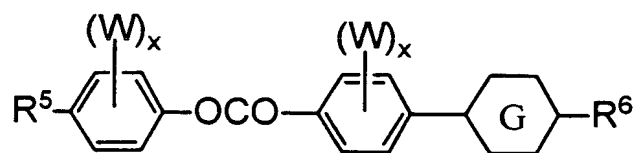
【0069】

【化 61】



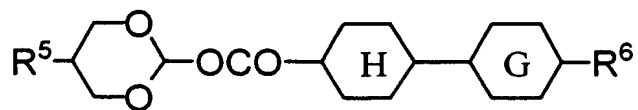
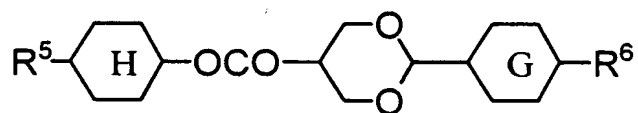
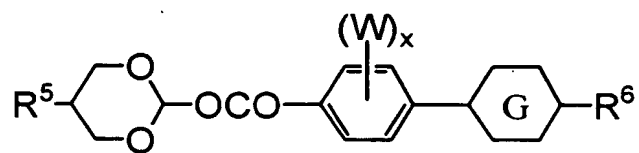
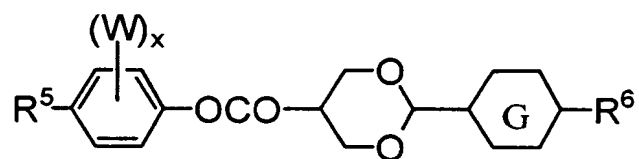
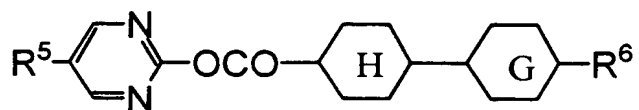
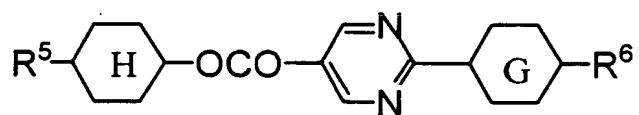
【0070】

【化 6 2】



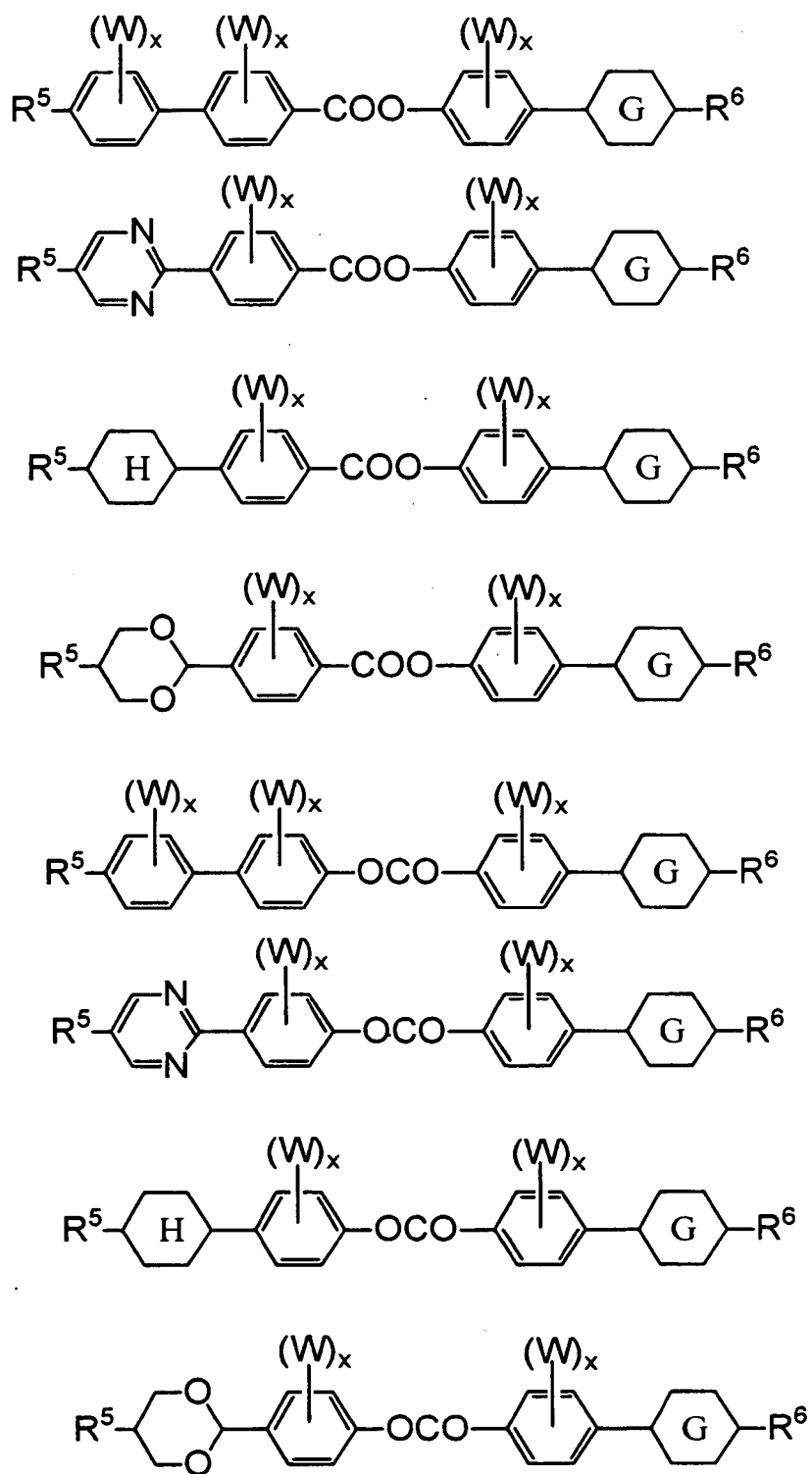
【0071】

【化 63】



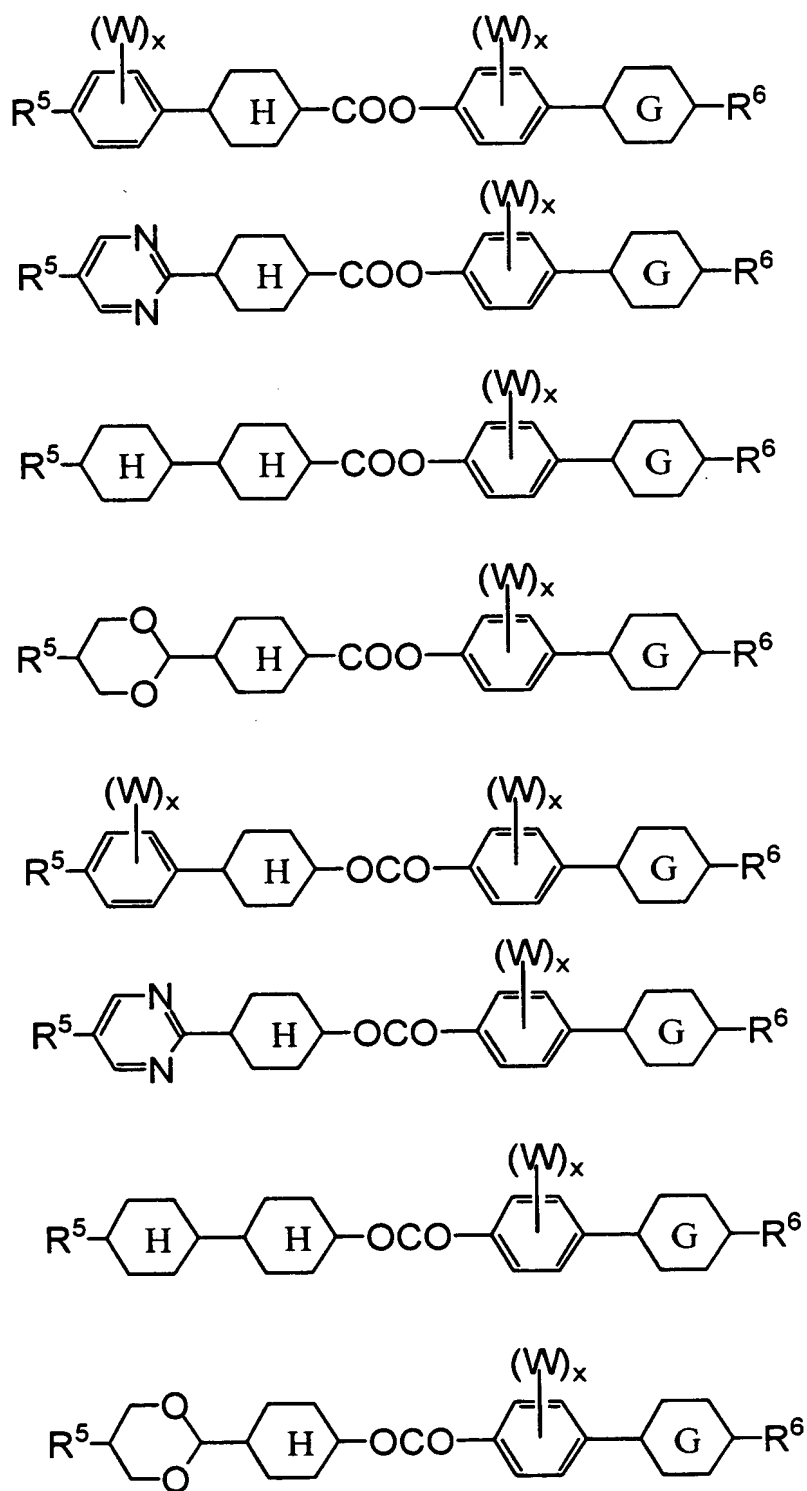
【0072】

【化 64】



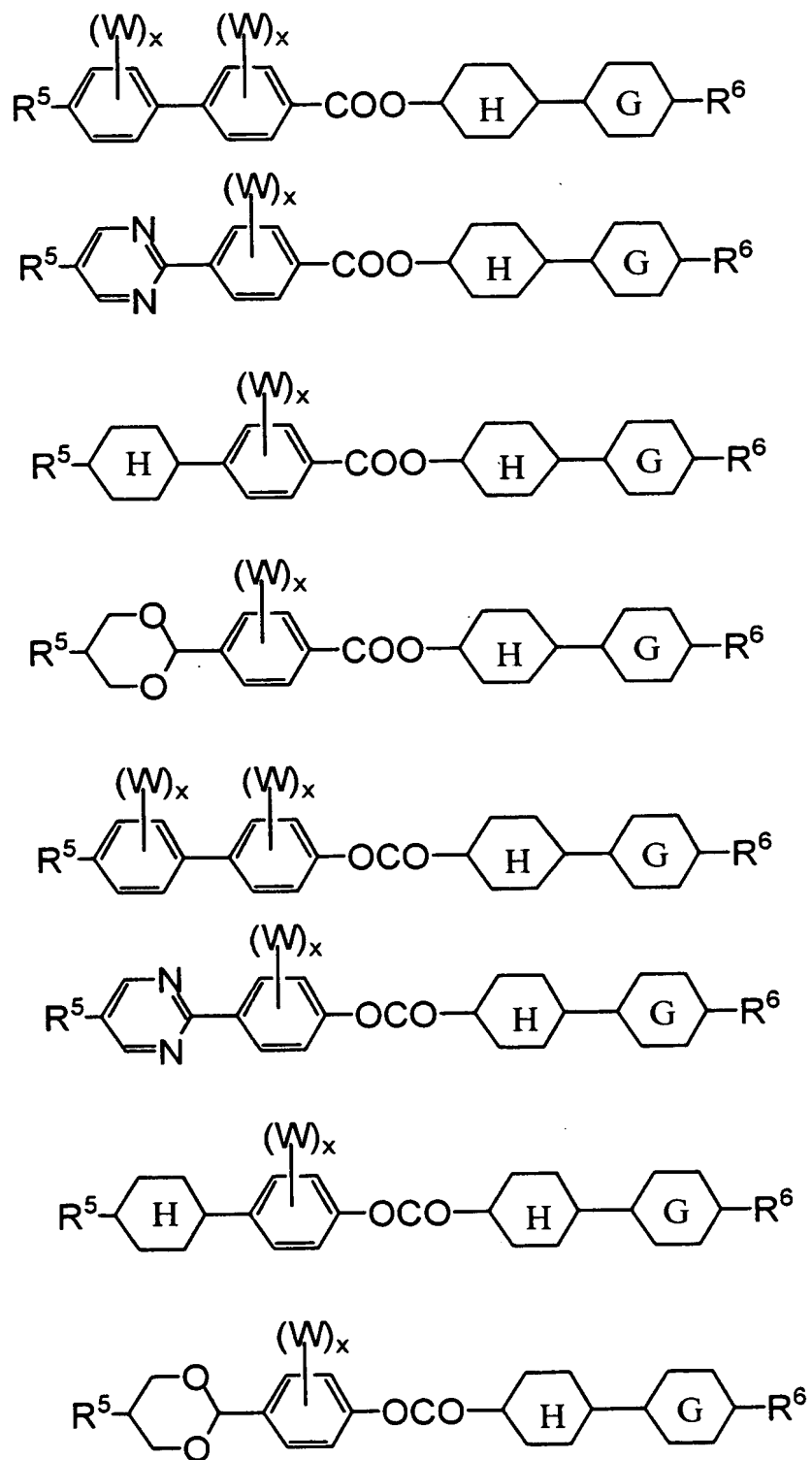
【0073】

【化 65】



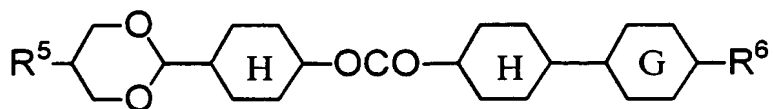
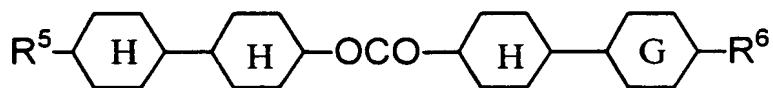
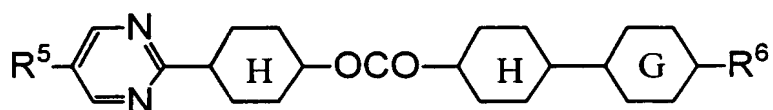
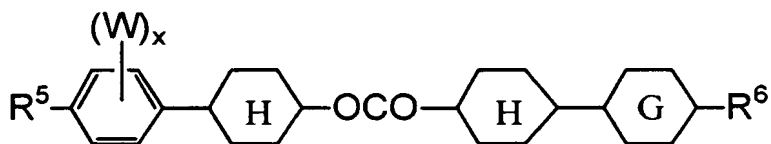
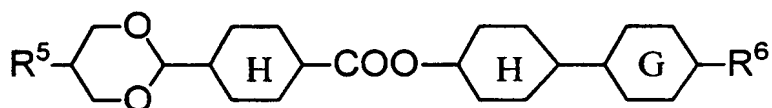
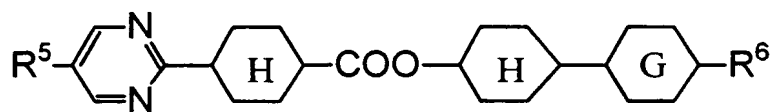
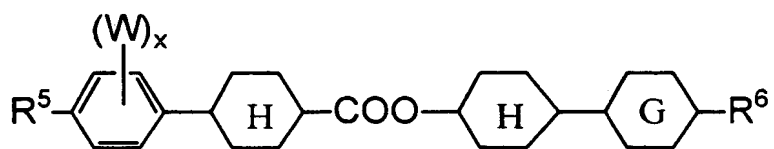
【0074】

【化 66】



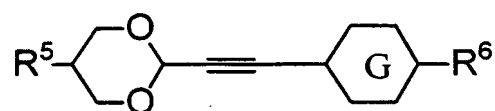
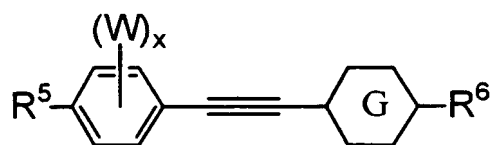
【0075】

【化 67】



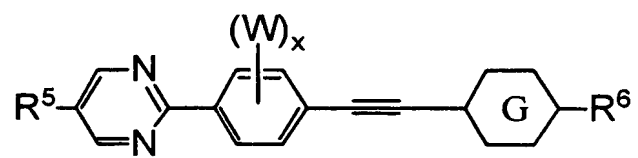
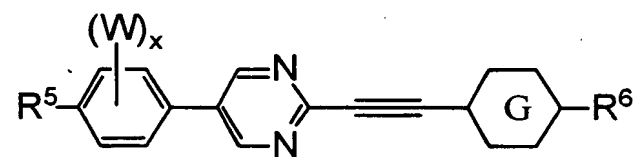
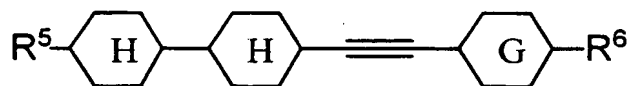
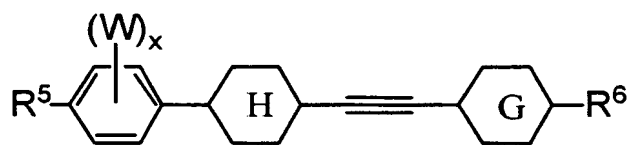
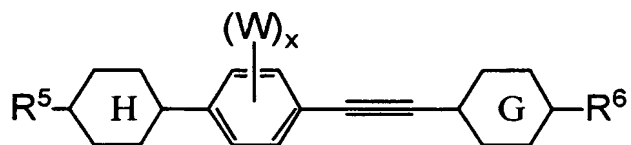
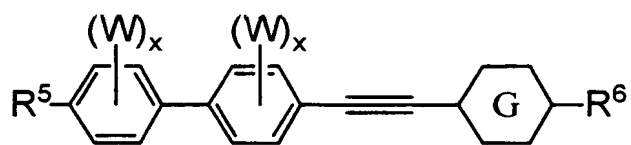
【0076】

【化 68】



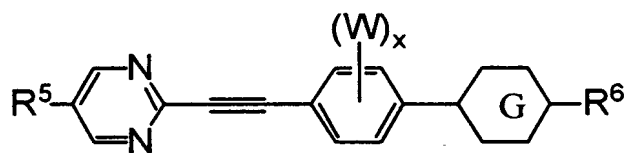
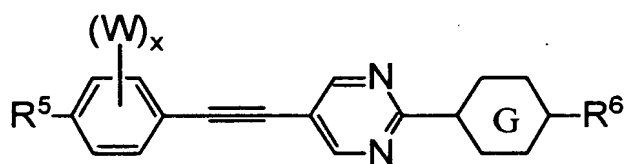
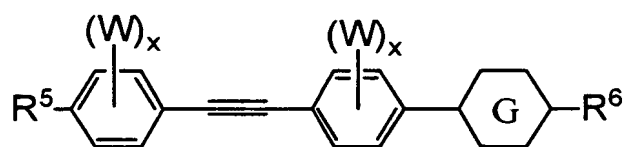
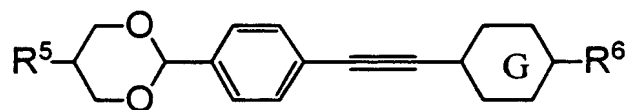
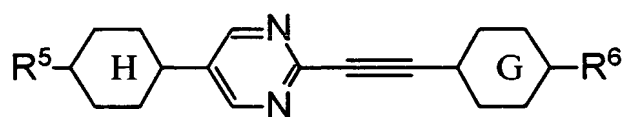
【0077】

【化 69】



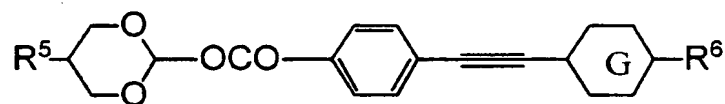
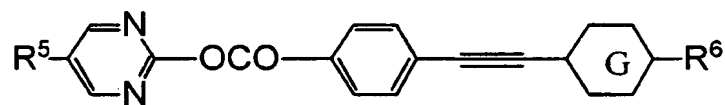
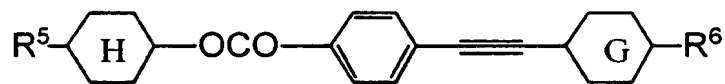
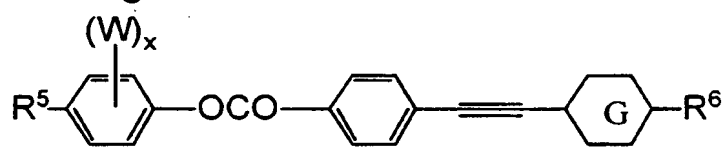
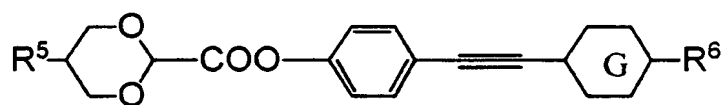
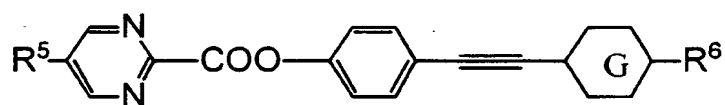
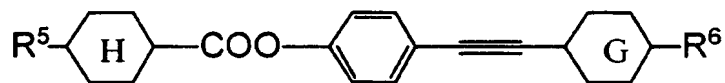
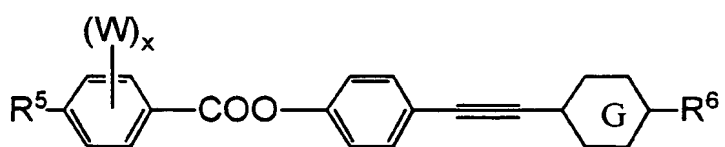
【0078】

【化 70】



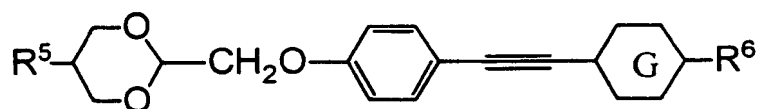
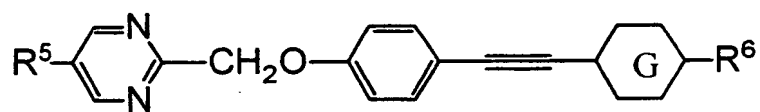
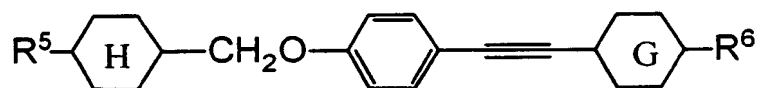
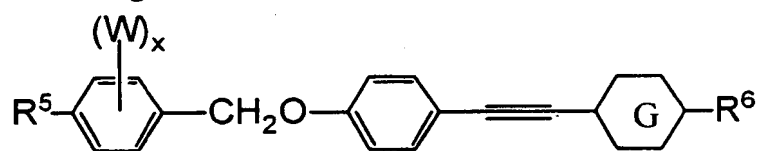
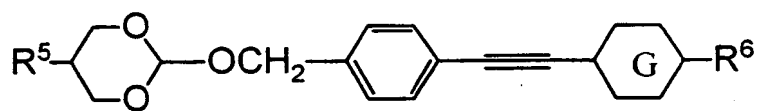
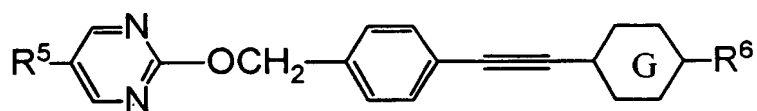
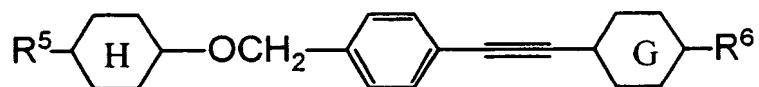
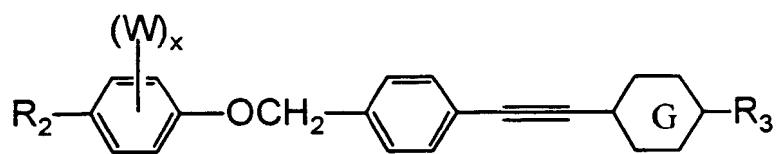
【0079】

【化 7 1】



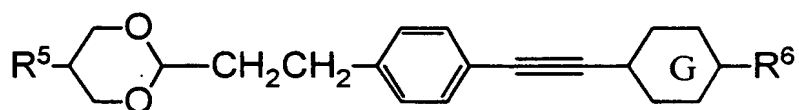
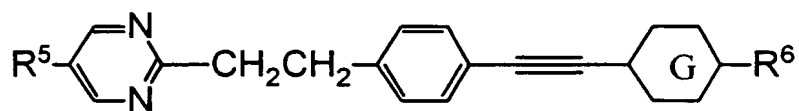
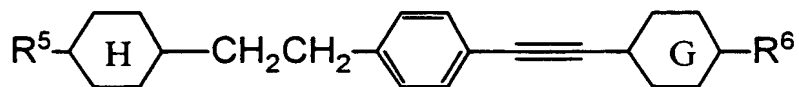
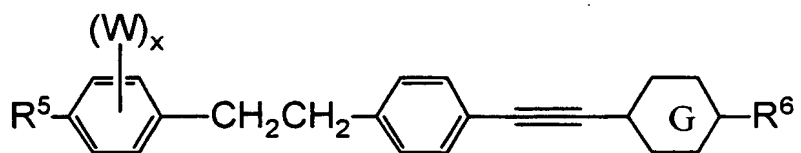
【0080】

【化 7 2】



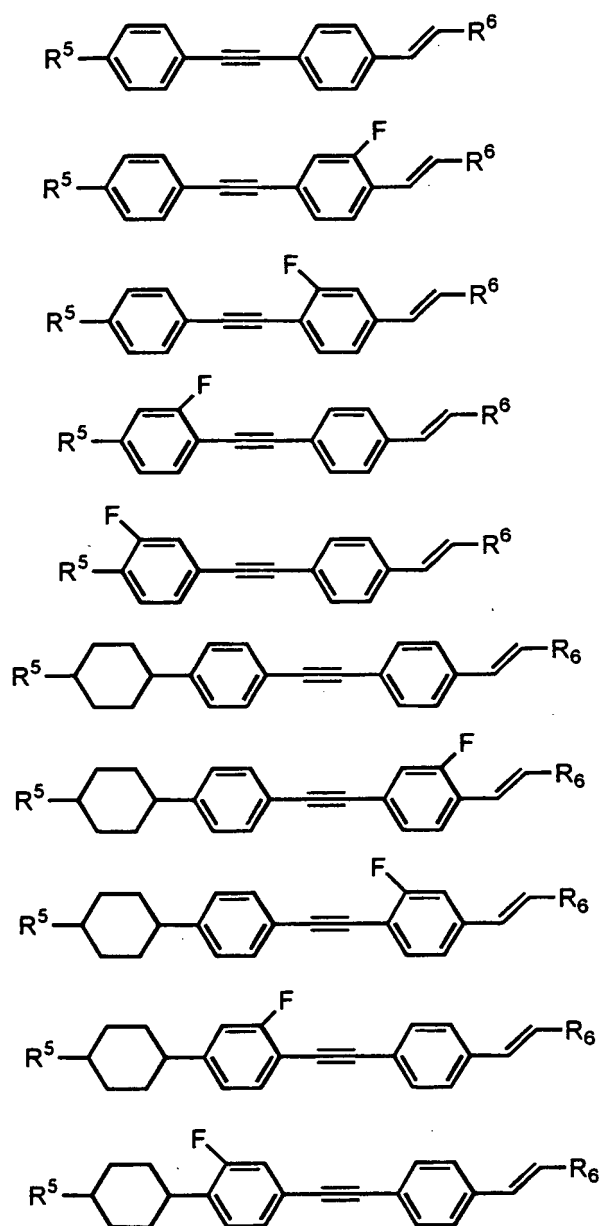
【0081】

【化 73】



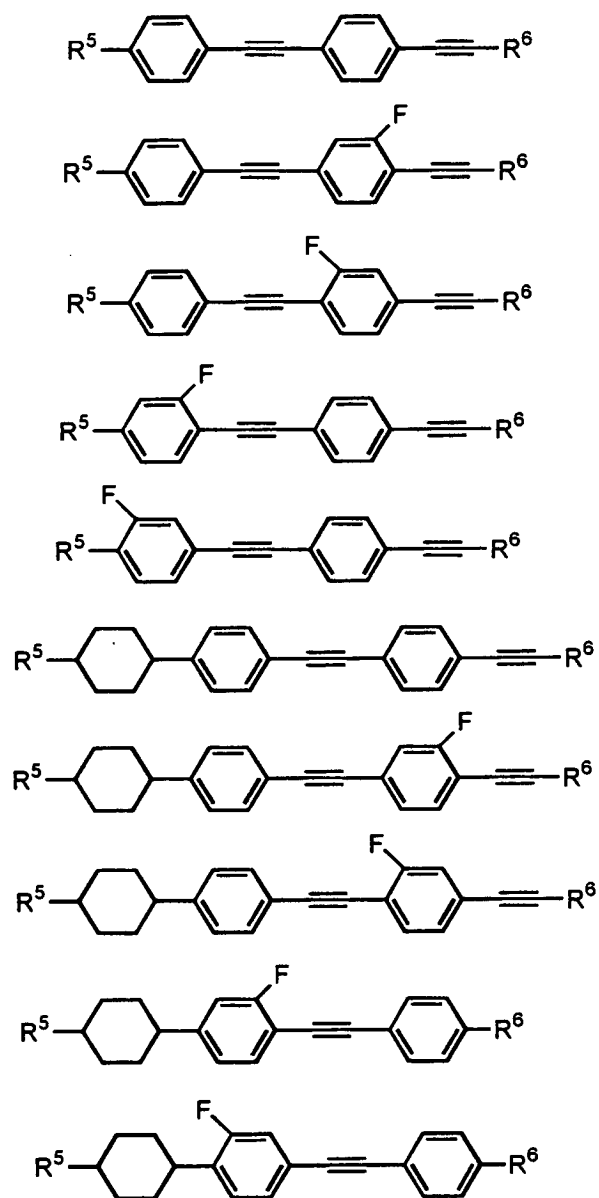
【0082】

【化 74】



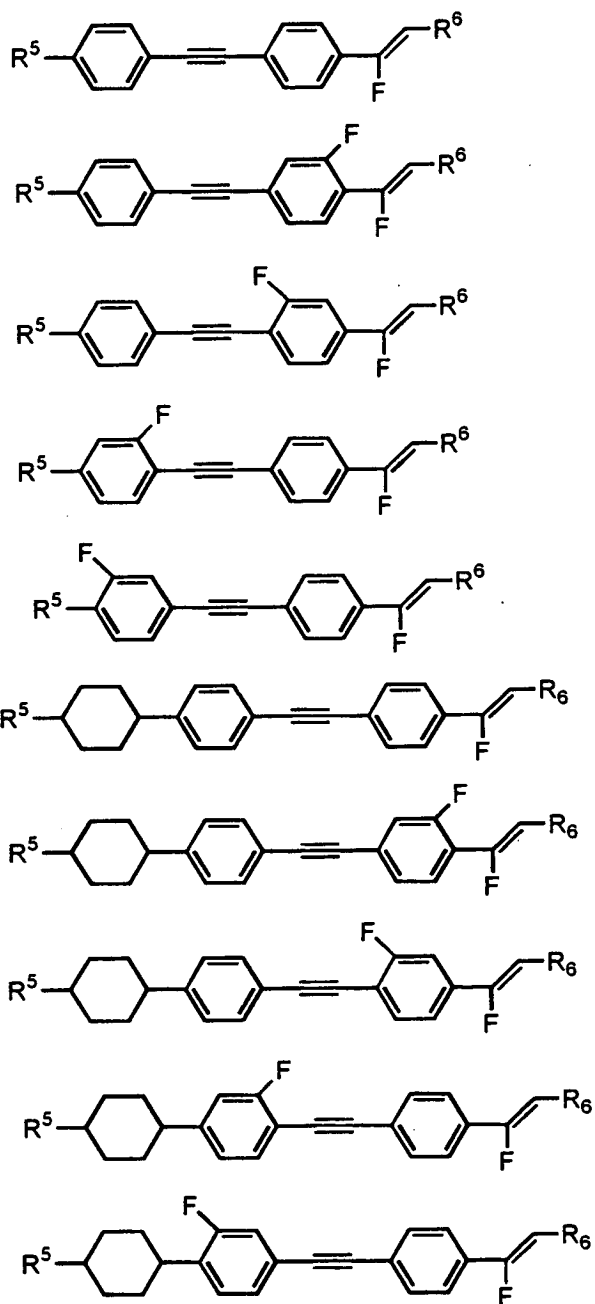
【0083】

【化 75】



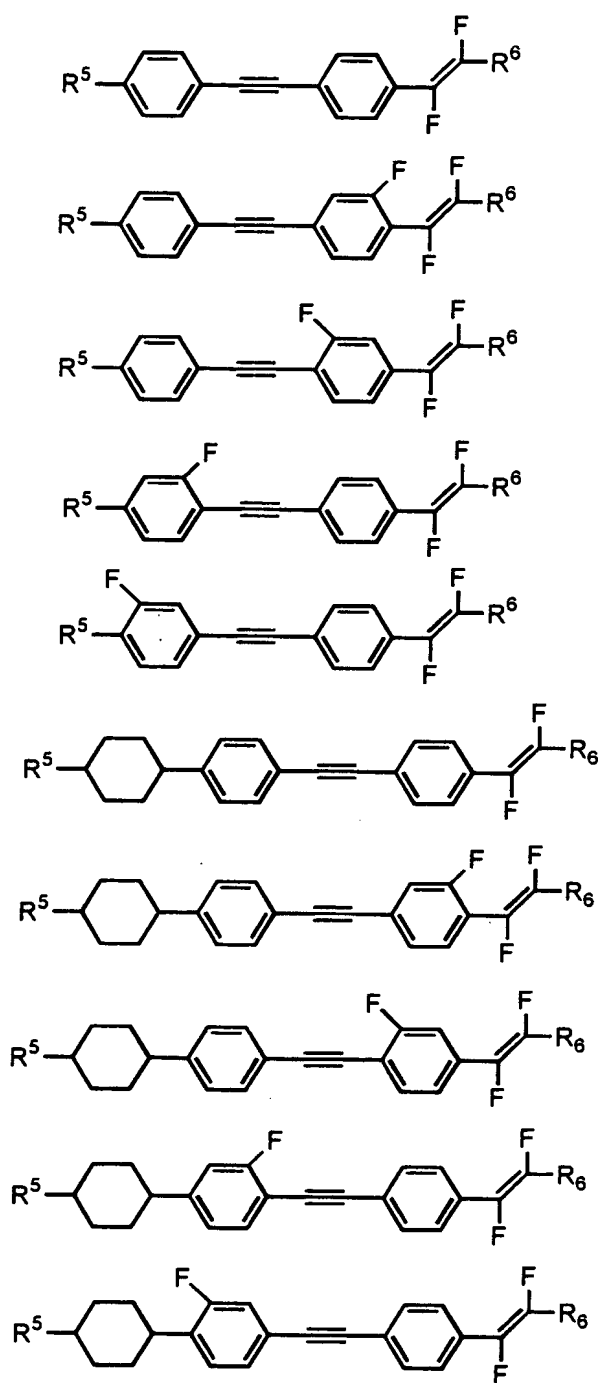
【0084】

【化 76】



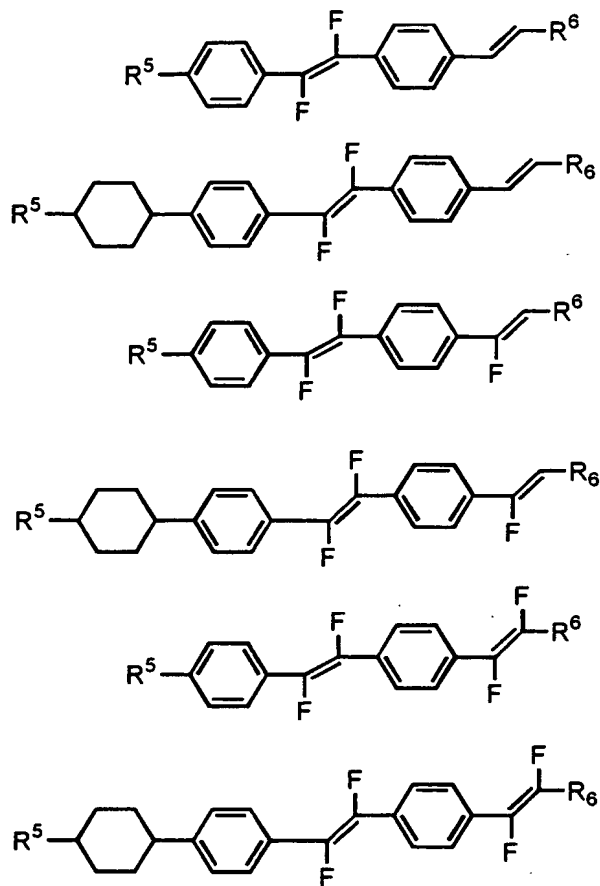
【0085】

【化 77】



【0086】

【化 78】



【0087】

前記式(7)で示される化合物の例示としての上記構造式において、 R^5 及び R^6 は、式(7)中の R^{51} 及び R^{52} に相当する基である。

上記 R^5 としては、例えば、水素原子、フッ素原子で置換されていてもよい、メチル、エチル、プロピル、ブチル、ペンチル、ヘキシル、ヘプチル、オクチル、ノニル、デシル、ウンデシル、ドデシル、エテニル、プロペニル、ブテニル、ペンテニル、ヘキセニル、ヘプテニル、オクテニル、ノネニル、デセニル、ウンデセニル、ドデセニル、メトキシ、エトキシ、プロポキシ、ブトキシ、ペンチルオキシ、ヘキシルオキシ、ヘプチルオキシ、オクチルオキシ、ノニルオキシ、デシルオキシ、ウンデシルオキシ、ドデシルオキシ、ビニルオキシ、プロペニルオキシ、ブテニルオキシ、ペンテニルオキシ、ヘキシニルオキシ、ヘプテニルオキシ、オクテニルオキシ、ノネニルオキシ、デセニルオキシ、プロピニルオキシ、

ブチニルオキシ、ペンチニルオキシ、ヘキシニルオキシ、ヘプチニルオキシ、オクチニルオキシ、ノニルオキシ、デシニルオキシ、ウンデシニルオキシ、ドデシニルオキシ、メトキシメチル、エトキシメチル、プロポキシメチル、ブトキシメチル、ペンチルオキシメチル、ヘキシルオキシメチル、ヘプチルオキシメチル、オクチルオキシメチル、ノニルオキシメチル、デシルオキシメチル、メトキシエチル、エトキシエチル、プロポキシエチル、ブトキシエチル、ペンチルオキシエチル、ヘキシルオキシエチル、ヘプチルオキシエチル、オクチルオキシエチル、ノニルオキシエチル、デシルオキシエチル、メトキシプロピル、エトキシプロピル、プロポキシプロピル、ブトキシプロピル、ペンチルオキシプロピル、ヘキシルオキシプロピル、ヘプチルオキシプロピル、オクチルオキシプロピル、ノニルオキシプロピル、デシルオキシプロピル、メトキシブチル、エトキシブチル、プロポキシブチル、ブトキシブチル、ペンチルオキシブチル、ヘキシルオキシブチル、ヘプチルオキシブチル、オクチルオキシブチル、ノニルオキシブチル、デシルオキシブチル、メトキシペンチル、エトキシペンチル、プロポキシペンチル、ブトキシペンチル、ペンチルオキシペンチル、ヘキシルオキシペンチル、ヘプチルオキシペンチル、オクチルオキシペンチル、ノニルオキシペンチル、デシルオキシペンチル等が挙げられるが、これらに限定されない。

【0088】

前記R⁶としては、例えば、水素原子、フッ素原子、フルオロメチル基、ジフルオロメチル基、トリフルオロメチル基、フルオロメトキシ基、ジフルオロメトキシ基、トリフルオロメトキシ基、シアノ基、フッ素原子で置換されていてもよい、メチル、エチル、プロピル、ブチル、ペンチル、ヘキシル、ヘプチル、オクチル、ノニル、デシル、ウンデシル、ドデシル、エテニル、プロペニル、ブテニル、ペンテニル、ヘキセニル、ヘプテニル、オクテニル、ノネニル、デセニル、ウンデセニル、ドデセニル、メトキシ、エトキシ、プロポキシ、ブトキシ、ペンチルオキシ、ヘキシルオキシ、ヘプチルオキシ、オクチルオキシ、ノニルオキシ、デシルオキシ、ウンデシルオキシ、ドデシルオキシ、ビニルオキシ、プロペニルオキシ、ブテニルオキシ、ペンテニルオキシ、ヘキシニルオキシ、ヘプテニルオキシ、オクテニルオキシ、ノネニルオキシ、デセニルオキシ、プロピニルオキ

シ、ブチニルオキシ、ペンチニルオキシ、ヘキシニルオキシ、ヘプチニルオキシ、
 、オクチニルオキシ、ノニニルオキシ、デシニルオキシ、ウンデシニルオキシ、
 ドデシニルオキシ、メトキシメチル、エトキシメチル、プロポキシメチル、ブト
 キシメチル、ペンチルオキシメチル、ヘキシルオキシメチル、ヘプチルオキシメ
 チル、オクチルオキシメチル、ノニルオキシメチル、デシルオキシメチル、メト
 キシエチル、エトキシエチル、プロポキシエチル、ブトキシエチル、ペンチルオ
 キシエチル、ヘキシルオキシエチル、ヘプチルオキシエチル、オクチルオキシエ
 チル、ノニルオキシエチル、デシルオキシエチル、メトキシプロピル、エトキシ
 プロピル、プロポキシプロピル、ブトキシプロピル、ペンチルオキシプロピル、
 ヘキシルオキシプロピル、ヘプチルオキシプロピル、オクチルオキシプロピル、
 ノニルオキシプロピル、デシルオキシプロピル、メトキシブチル、エトキシブチ
 ル、プロポキシブチル、ブトキシブチル、ペンチルオキシブチル、ヘキシルオキ
 シブチル、ヘプチルオキシブチル、オクチルオキシブチル、ノニルオキシブチル
 、デシルオキシブチル、メトキシペンチル、エトキシペンチル、プロポキシペン
 チル、ブトキシペンチル、ペンチルオキシペンチル、ヘキシルオキシペンチル、
 ヘプチルオキシペンチル、オクチルオキシペンチル、ノニルオキシペンチル、デ
 シルオキシペンチル、 $-OCH_2OCOCHCH_2$ 、 $-OC_2H_4OCOCHCH_2$
 、 $-OC_3H_6OCOCHCH_2$ 、 $-OC_4H_8OCOCHCH_2$ 、 $-OC_5H_{10}OCO$
 $OCHCH_2$ 、 $-OC_6H_{12}OCOCHCH_2$ 、 $-OC_7H_{14}OCOCHCH_2$ 、 $-$
 $OC_8H_{16}OCOCHCH_2$ 、 $-OC_9H_{18}OCOCHCH_2$ 、 $-OC_{10}H_{20}OCO$
 $CHCH_2$ 、 $;-OCH_2OCOC(CH_3)CH_2$ 、 $-OC_2H_4OCOC(CH_3)C$
 H_2 、 $-OC_3H_6OCOC(CH_3)CH_2$ 、 $-OC_4H_8OCOC(CH_3)CH_2$ 、 $-$
 $OC_5H_{10}OCOC(CH_3)CH_2$ 、 $-OC_6H_{12}OCOC(CH_3)CH_2$ 、 $-OC_7$
 $H_{14}OCOC(CH_3)CH_2$ 、 $-OC_8H_{16}OCOC(CH_3)CH_2$ 、 $-OC_9H_{18}O$
 $COC(CH_3)CH_2$ 、 $-OC_{10}H_{20}OCOC(CH_3)CH_2$ 、 $;-OCH_2CHC$
 H_2 、 $-OC_2H_4CHCH_2$ 、 $-OC_3H_6CHCH_2$ 、 $-OC_4H_8CHCH_2$ 、 $-O$
 $C_5H_{10}CHCH_2$ 、 $-OC_6H_{12}CHCH_2$ 、 $-OC_7H_{14}CHCH_2$ 、 $-OC_8H_{16}$
 $CHCH_2$ 、 $-OC_9H_{18}CHCH_2$ 、 $-OC_{10}H_{20}CHCH_2$ 等が挙げられるが
 、これらに限定されない。

【0089】

前記式(7)で示される化合物の例示としての上記構造式において、Wは水素原子又はフッ素原子を表し、Xは0～3の整数を示す。また、環Hは、1,4-シクロヘキシレンを表し、環Gは、フッ素原子で置換されていてもよい、1,4-フェニレン、1,4-シクロヘキシレン、1,4-シクロヘキセニレン、4,1-シクロヘキセニレン、2,5-シクロヘキセニレン、5,2-シクロヘキセニレン、3,6-シクロヘキセニレン、6,3-シクロヘキセニレン、2,5-ピリミジンジイル、5,2-ピリミジンジイル、2,5-ピリジンジイル、5,2-ピリジンジイル、2,5-ジオキサンジイル又は5,2-ジオキサンジイルを表す。好ましい環Gとしては、1,4-シクロヘキシレン、1,4-シクロヘキセニレン、4,1-シクロヘキセニレン、2,5-シクロヘキセニレン、5,2-シクロヘキセニレン、3,6-シクロヘキセニレン、6,3-シクロヘキセニレンが挙げられる。

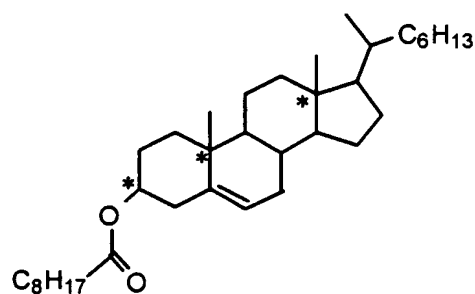
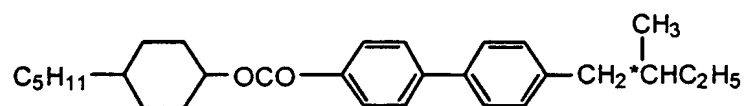
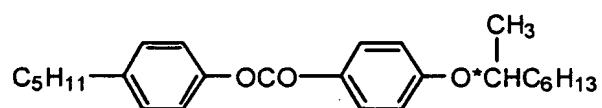
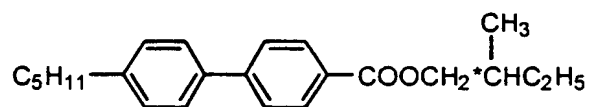
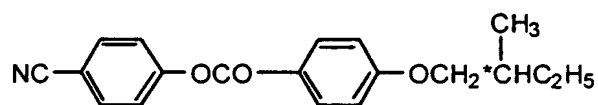
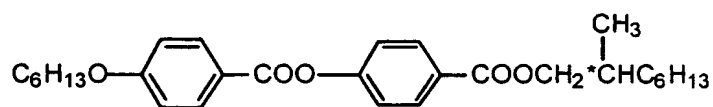
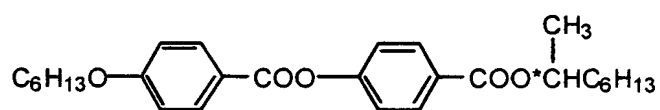
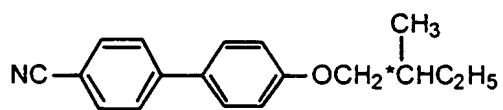
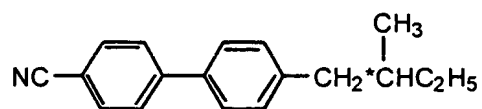
【0090】

本発明の液晶性組成物において、式(1)又は(2)で表される化合物の配合割合は、液晶性組成物中に1～99.9質量%、好ましくは5～99質量%の範囲が好ましい。また、上記式(4)～(7)で示される化合物を配合する場合の各化合物の配合割合は、目的に応じて適宜選択することができる。更に、光重合性官能基を有していない化合物を配合する場合の配合割合は、液晶性を損なわない限り、用途によって適宜決定できるが、温度によって屈折率異方性を変化させたくない場合は0～50質量%の範囲に設定するのが好ましい。

本発明の液晶性組成物には、液晶骨格の螺旋構造を内部に有する重合体を得ることを目的として、カイラル(光学活性)化合物を配合してもよい。ここで使用するカイラル剤は、それ自体が液晶性を示す必要はなく、また重合性官能基を有していてもいなくてもよい。カイラル化合物は、特に限定されないが、好ましくは以下に示す化合物が例示できる(但し、例示中の*は不斉炭素を表す)。カイラル化合物の添加量は、液晶性組成物の用途によって適宜選択でき、特に限定されない。

【0091】

【化 79】



【0092】

本発明の液晶性組成物には、光重合性官能基を有し、かつ液晶性を示さない化合物も配合できる。このような化合物としては、通常この技術分野で高分子形成性モノマーあるいは高分子形成性オリゴマーとして認識されるものであれば特に制限なく使用することができるが、アクリレート化合物、メタクリレート化合物、ビニルエーテル化合物等が特に好ましい。

本発明の液晶性組成物には、その重合反応性を向上させることを目的として、熱重合開始剤、光重合開始剤の重合開始剤を添加してもよい。ここで使用できる重合開始剤としては、例えば、過酸化ベンゾイル、ビスアゾブチロニトリル等から選択でき、光重合開始剤としては、例えば、ベンゾインエーテル類、ベンゾフェノン類、アセトフェノン類、ベンジルケタール類等から選択できる。重合開始剤の添加量は、液晶性組成物に対して10質量%以下が好ましく、0.5～1.5質量%の範囲が特に好ましい。

また、本発明の液晶性組成物を、偏光フィルムや印刷インキ、塗料等として利用する場合には、その目的に応じて色素、顔料、染料等を添加することもできる。

【0093】

本発明の液晶性組成物は、前記本発明の化合物、後述する本発明の単独重合物及び共重合物からなる群より選択される少なくとも1種と、本発明の化合物以外の、メタアクリレートエステル、アクリレートエステル、エポキシ及びビニルエーテルからなる群より選択される少なくとも1種のモノマー化合物を含むものであってもよい。この液晶性組成物においても、例えば、上記式(4)～(7)で示される液晶性化合物等の各種必要に応じて配合できる成分を適宜配合することができる。

前記モノマー化合物としては、通常、この技術分野で高分子形成性モノマーであればよく、メタアクリレートエステル、アクリレートエステル、エポキシ及びビニルエーテルであれば特に限定されない。

この液晶性組成物における各成分の配合割合は目的に応じて適宜選択できるが、通常、上記本発明の化合物、単独重合物及び共重合物からなる群より選択される少なくとも1種を1～99質量%、前記モノマー化合物を1～70質量%とす

ることが好ましい。

【0094】

本発明の単独重合物及び共重合物は、前記式(1)で示される化合物の1種又は2種以上の重合物、若しくは前記式(2)で示される化合物の1種又は2種以上の重合物、前記液晶性組成物の共重合物であれば、その分子量等は特に限定されない。

【0095】

本発明の単独重合物及び共重合物を製造するための重合方法としては、例えば、紫外線又は電子線等のエネルギー線を照射することによって光重合させる方法が好ましい。この光重合させる際の光源としては、偏光光源を用いてもよいし、非偏光光源を用いてもよい。また、重合させる液晶材料に、可視光領域に吸収をもつ重合開始剤等を添加した場合には、可視光を照射してもよい。この際、2つのレーザー光を干渉させて、空間的に光強度に分布をもつような光を照射してもよい。照射時の温度は、液晶状態が保持される温度範囲内が好ましい。特に、光重合によって光学異方体を製造しようとする場合は、意図しない熱重合の誘起をさけるために、できるだけ室温に近い温度で重合させることが好ましい。

重合によって得られる重合物は、初期の特性変化を抑制し、安定な特性の保持を持たせることを目的として、熱処理を施してもよい。熱処理の温度としては、50～200℃程度の温度範囲で、熱処理の時間としては、30秒～12時間の範囲が好ましい。

【0096】

本発明の光学異方体は、上記本発明の化合物、単独重合物、共重合物及び液晶性組成物からなる群より選択される少なくとも1種を使用したものであれば特に限定されない。該光学異方体を製造するには、例えば、本発明の化合物や液晶性組成物等の液晶性重合成分を配向させた状態で重合する方法等により得ることができる。この際、例えば、基板表面を布等でラビング、もしくはポリイミド等の有機薄膜を形成した基板表面を布等でラビング、あるいはSiO₂を斜方蒸着した配向膜を有する基板上に重合成分を担持させるか、基板間に挟持させた後、重合させる方法等が挙げられる。中でも、有機薄膜を形成した基板表面を布等でラ

ビング処理した基板を用いる方法は、簡便で好ましい。

使用できる基板としては、有機、無機材料を問わずに用いることができる。該有機材料としては、例えば、ポリカーボネート、ポリエチレンテレフタレート、ポリスチレン、ポリ塩化ビニル、ポリアリレートトリアセチルセルロース、ポリスルホン等が挙げられる。一方、無機材料としては、例えば、ガラス、シリコン等が挙げられる。

また、電場によって配向状態を制御する場合は、電極層を有する基板が使用でき、この場合は電極上に前述のポリイミド薄膜等を形成するのが好ましい。さらに、ラビングに代わる配向処理方法として、光配向法を用いることもできる。また、材料を重合してから、延伸処理を行い、配向させることも可能である。

【0097】

前記光学異方体を製造する際の重合方法としては、紫外線又は電子線等のエネルギーを照射することにより光重合させる方法が好ましい。重合用光源として、偏光光源を用いても良いし、非偏光光源を用いても良い。光照射時の温度は、目的により変えることができ、重合させる重合成分の液晶状態が保持される温度範囲内で重合することが好ましい場合もあれば、等方相状態の温度で重合することが好ましい場合もある。

上述の方法によって製造される光学異方体は、基板から剥離して用いても、剥離せずに用いてもよい。

【0098】

本発明の光学又は液晶素子は、上記本発明の化合物、単独重合物、共重合物及び液晶性組成物からなる群より選択される少なくとも1種を使用したものであれば特に限定されない。例えば、これら各材料のうちの少なくとも1つを一对の電極基板に挟持した素子等が挙げられ、公知の液晶表示素子等と同様な構成ものが挙げられる。電極の種類及び形態も特に限定されず、公知の電極等が使用できる。また、本発明の光学又は液晶素子の作製は、通常の素子の作製にしたがって同様に行うことができ、他の要素を適宜付加させることも可能である。

【0099】

【実施例】

以下、実施例により本発明を更に詳細に説明するが、本発明はこれらに限定されない。

製造例 1

攪拌装置及び温度計を装着したフラスコ内に、窒素雰囲気下で原料IMDBT-4を44.1g及び四塩化炭素44.1gを仕込み-5℃に冷却した。これに塩素ガスを攪拌しながら-7℃~-12℃で5時間バブリングした。その後反応マスを氷水1000gにあけ、5℃以下で40分間攪拌した。得られた反応物を濾過し、四塩化炭素で洗浄した。得られた結晶を乾燥し、IMDBT-7を27.91g得た。

攪拌装置及び温度計を装着したフラスコ内に、窒素雰囲気下で氷酢酸69.8g及び上記で調製したIMDBT-7を27.9g仕込み10℃に冷却した。続いて、濃硫酸239.8gを滴下し、-2℃に冷却した後、70質量%硝酸を-2~8℃で72.0g滴下し、5℃以下で2時間攪拌した。これを氷水1200gにあけて反応を停止し、さらに攪拌した。得られた反応物を濾過し、水で洗浄後乾燥した。得られたドライケーキをエタノールで洗浄し、IMDBT-8を31.9g得た。

【0100】

攪拌装置及び温度計を装着したフラスコ内に、窒素雰囲気下で上記で調製した中間体IMDBT-8を26.98g及び氷酢酸269.8gを仕込んだ。続いて、濃塩酸158gに $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 112.7gを溶解した溶液を14~18℃で1時間かけて滴下し、室温で終夜攪拌した。得られた反応物を濾過し、氷酢酸/濃塩酸=1/1で洗浄した。これに7質量%水酸化ナトリウム水溶液1100gを加えて中和し、酢酸エチルで反応物を抽出した。さらに水で洗浄後濃縮し、ヘキサン/クロロホルム=1/1にトリエチルアミン0.1質量%を加えたものを移動相とするシリカゲルクロマトグラフィーにより精製し、IMDBT-9を17.31g得た。

攪拌装置及び温度計を装着したフラスコ内に、窒素雰囲気下で濃硫酸209.3g及び NaNO_2 8.93gを仕込み2℃に冷却した。次いで、上記で調製した中間体IMDBT-9を24.0g加え、2~4℃で3時間攪拌した。これを水99.8gと共に80℃に昇温した65質量%硫酸348.7g中に併注し、80~

85℃で5時間攪拌した。室温まで冷却し、得られた反応物を濾過後、酢酸エチル300mlで6回抽出し減圧濃縮した。得られた残渣を、クロロホルムを移動相とするシリカゲルクロマトグラフィーにより精製し、目的とするIMDBT-10を7.11g得た。得られたIMDBT-10の¹H-NMRスペクトル測定結果を以下に示す。

¹H-NMR(CDCl₃, δ): 4.98(s, 1H), 6.95-7.00(m, 1H), 7.25-7.27(m, 1H), 7.50-7.54(m, 1H), 7.84-7.88(m, 1H), 7.91-7.93(m, 1H), 7.93-7.97(m, 1H)

【0101】

攪拌装置及び温度計を装着したフラスコ内に、窒素雰囲気下で上記で調製した中間体IMDBT-10を1.34g、炭酸カリウム1.66g、8-ブロモオクタノール2.51g及びメチルエチルケトン13.4gを仕込み80～85℃に昇温した。同温度で5時間攪拌した後、室温まで冷却し、溶媒を減圧下留去した。得られた残渣を、ヘキサン/酢酸エチル=10/1を移動相とするシリカゲルクロマトグラフィーにより精製し、IMDBT-11を1.57g得た。

攪拌装置及び温度計を装着したフラスコ内に、窒素雰囲気下で上記で調製した中間体IMDBT-11を2.85g、トリエチルアミン1.21g及びテトラヒドロフラン28.5gを仕込み0～5℃に冷却した。同温度で、テトラヒドロフラン2.0gに塩化アセチル0.94gを溶解した溶液を滴下した後、30分間攪拌した。反応終了後、酢酸エチル100ml及び水50mlを加え、有機層を分液・水洗後、減圧濃縮した。得られた残渣を、ヘキサン/酢酸エチル=20/1を移動相とするシリカゲルクロマトグラフィーにより精製し、IMDBT-12を2.47g得た。

【0102】

攪拌装置及び温度計を装着したフラスコ内に、窒素雰囲気下で上記で調製した中間体IMDBT-12を1.63g、ジクロロビス(トリフェニルホスフィン)パラジウム0.08g、トリフェニルホスフィン0.04g、ヨウ化銅0.04g、トリエチルアミン3.67g及びジメチルホルムアミド16.3gを仕込み60℃に昇温した。次いで、ジメチルホルムアミド1.2gにIM-2を1.25g溶解した溶液を滴下し、60～65℃で14時間攪拌した。室温まで冷却し、酢酸エチル

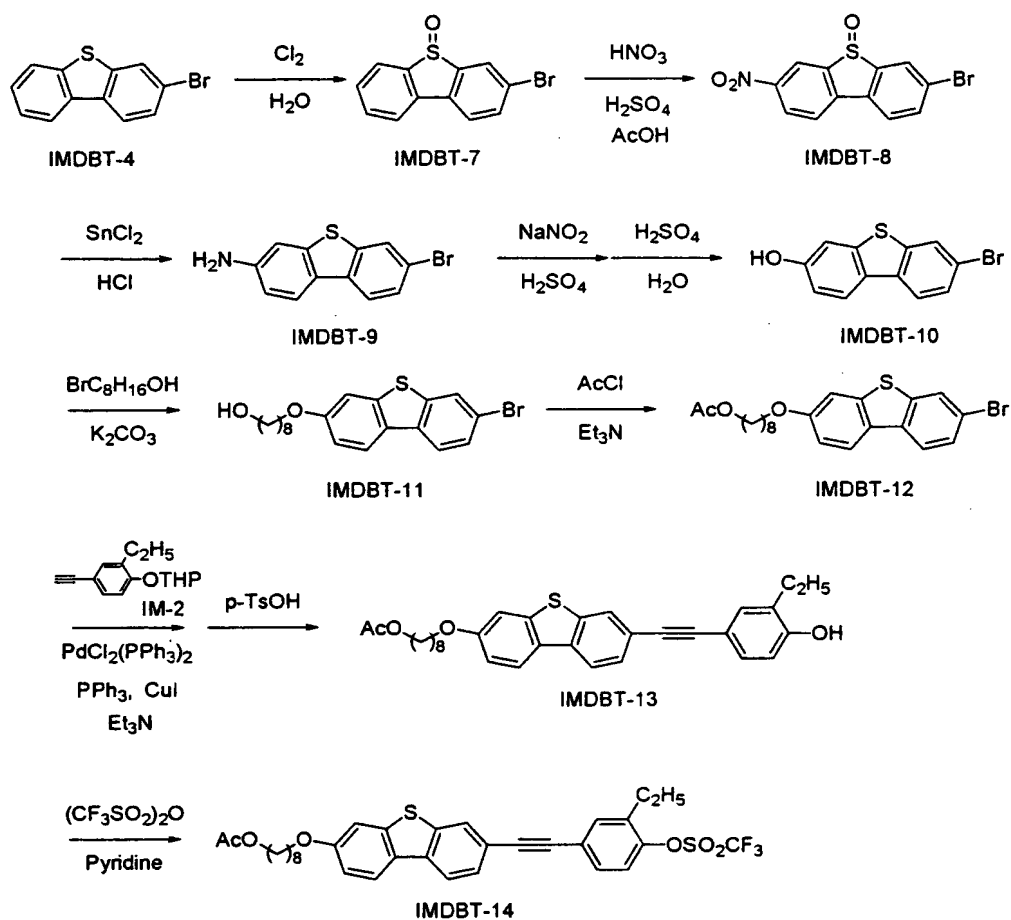
100 ml 及び水 100 ml を加え、有機層を分液・水洗後、減圧濃縮した。得られた残渣にテトラヒドロフラン 16.7 g、メタノール 16.7 g 及び p-トルエンスルホン酸 0.10 g を加え、室温で 3 時間攪拌した。トリエチルアミン 2 ml を加え、中和し反応を停止した後、反応液を濃縮し、酢酸エチル 200 ml 及び水 100 ml を加え、有機層を分液・水洗後、減圧濃縮した。得られた残渣をヘキサン/酢酸エチル = 5/1 にトリエチルアミン 0.1 質量% を加えたものを移動相とするシリカゲルクロマトグラフィーにより精製し、IMDBT-13 を 0.94 g 得た。

攪拌装置及び温度計を装着したフラスコ内に、窒素雰囲気下で上記で調製した中間体 IMDBT-13 を 2.06 g、4-ピロリジノピリジン 0.04 g、ピリジン 4.12 g 及びトルエン 20.6 g を仕込み -2℃ に冷却した。-2~0℃ でトルエン 4.5 g にトリフルオロメタンスルホン酸無水物 2.26 g を溶解した溶液を滴下した後、室温まで昇温し、終夜攪拌した。続いて、酢酸エチル 100 ml 及び水 50 ml を加え、有機層を分液・水洗後、減圧濃縮した。得られた残渣を、ヘキサン/クロロホルム = 1/1 を移動相とするシリカゲルクロマトグラフィーにより精製し、IMDBT-14 を 2.51 g 得た。

以上の反応式を以下に示す。

【0103】

【化 80】



【0104】

製造例 2

攪拌装置及び温度計を装着したフラスコ内に、窒素雰囲気下で製造例 1 で調製した中間体 IMDBT-10 を 2.55 g、炭酸カリウム 3.16 g、6-ブロモヘキサノール 4.14 g 及びメチルエチルケトン 12.8 g を仕込み 80～85℃ に昇温した。同温度で 3 時間攪拌した後、室温まで冷却し、溶媒を減圧下留去した。得られた残渣を、ヘキサン／酢酸エチル＝5／1 を移動相とするシリカゲルクロマトグラフィーにより精製し、更に酢酸エチル溶媒で再結晶し、IMDBT-15 を 2.20 g 得た。

攪拌装置及び温度計を装着したフラスコ内に、窒素雰囲気下で上記で調製した中間体 IMDBT-15 を 2.20 g、p-トルエンスルホン酸 0.01 g 及びクロロホルム

ルム66.0gを仕込み0~5℃に冷却した。同温度で、クロロホルム6.0gにジヒドロピラン1.96gを溶解した溶液を滴下した。更に同温度で1時間攪拌した後、トリエチルアミン0.5mlを加え、中和し反応を停止した。溶媒を減圧下留去し、得られた残渣を、クロロホルムにトリエチルアミン0.1質量%を加えたものを移動相とするシリカゲルクロマトグラフィーにより精製し、IMDB T-16を2.53g得た。

【0105】

攪拌装置及び温度計を装着したフラスコ内に、窒素雰囲気下で上記で調製した中間体IMDBT-16を3.56g、ジクロロビス(トリフェニルホスフィン)パラジウム0.18g、トリフェニルホスフィン0.18g、ヨウ化銅0.09g、トリエチルアミン7.77g及びジメチルホルムアミド35.6gを仕込み60℃に昇温した。次いで、ジメチルホルムアミド3.1gにトリメチルシリルアセチレン1.54gを溶解した溶液を滴下し、60~65℃で3時間攪拌した。続いて、室温まで冷却し、酢酸エチル100ml及び水50mlを加え、有機層を分液・水洗後、減圧濃縮した。得られた残渣4.37gにテトラヒドロフラン26.2g、メタノール26.2g及び炭酸カリウム0.15gを加え、室温で終夜攪拌した。反応液を濃縮し、ヘキサン/クロロホルム=1/1にトリエチルアミン0.1質量%を加えたものを移動相とするシリカゲルクロマトグラフィーにより精製し、IMDBT-17を2.48g得た。

攪拌装置及び温度計を装着したフラスコ内に、窒素雰囲気下で製造例1で調製した中間体IMDBT-14を1.32g、ジクロロビス(トリフェニルホスフィン)パラジウム0.03g、トリエチルアミン0.31g及びジメチルホルムアミド13.2gを仕込み60℃に昇温した。次いで、IMDBT-17を1.32g溶解したジメチルホルムアミド4.0g溶液を滴下し、60~65℃で10時間攪拌した。続いて、50~55℃で酢酸エチル100ml及び水50mlを加え、有機層を分液・水洗後、減圧濃縮した。得られた残渣を、ヘキサン/クロロホルム=2/3にトリエチルアミン0.1質量%加えたものを移動相とするシリカゲルクロマトグラフィーによる分離を行い、更に、ヘキサン/クロロホルム=2/1にトリエチルアミン0.1質量%を加えたものを移動相とするシリカゲルクロマトグラフ

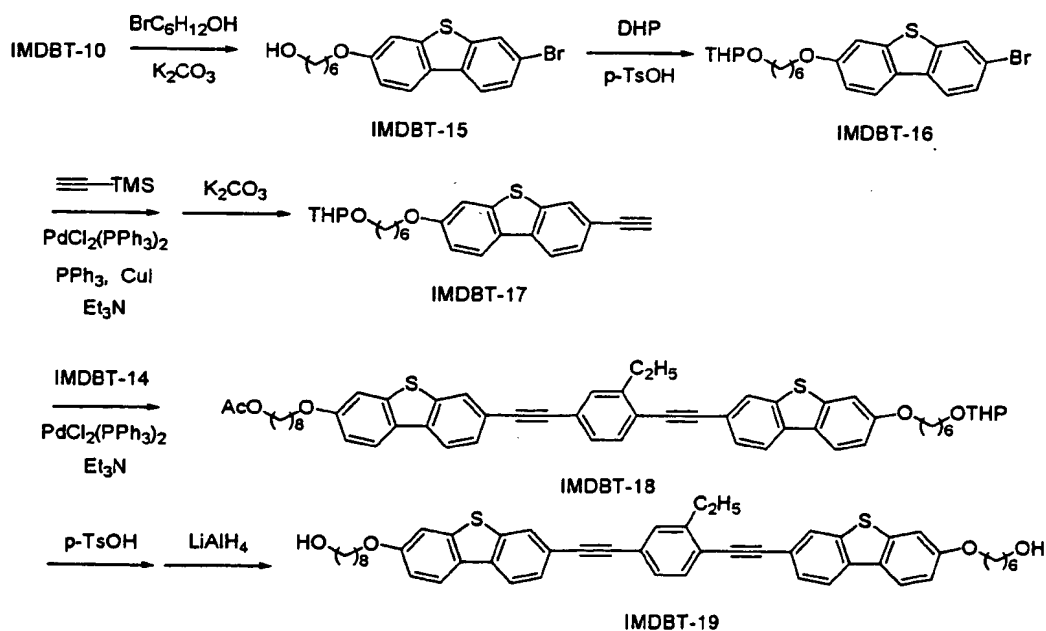
イーにより精製し、IMDBT-18を1.10 g得た。

【0106】

攪拌装置及び温度計を装着したフラスコ内に、窒素雰囲気下で上記で調製した中間体IMDBT-18を2.20 g、p-トルエンスルホン酸0.16 g、テトラヒドロフラン66.0 g、メタノール63.0 g及びクロロホルム240 gを仕込み室温で終夜攪拌した。次いで、トリエチルアミン2.0 gを注加して中和し、反応を停止し、減圧濃縮後、クロロホルムにトリエチルアミン0.1質量%を加えたものを移動相とするシリカゲルクロマトグラフィーによる分離を行い、減圧濃縮した。得られた残渣1.70 gを、窒素雰囲気下、攪拌装置及び温度計を装着したフラスコ内に仕込み、テトラヒドロフラン204 gで溶解した。次に、室温で LiAlH_4 0.17 gを加え、室温で3時間攪拌後、5質量%水酸化ナトリウム水溶液20 gを加えて反応を停止し、減圧濃縮した。得られた残渣を、クロロホルム/酢酸エチル=5/1にトリエチルアミン0.1質量%を加えたものを移動相とするシリカゲルクロマトグラフィーにより精製し、IMDBT-19を1.10 g得た。以上の反応式を以下に示す。

【0107】

【化81】



【0108】

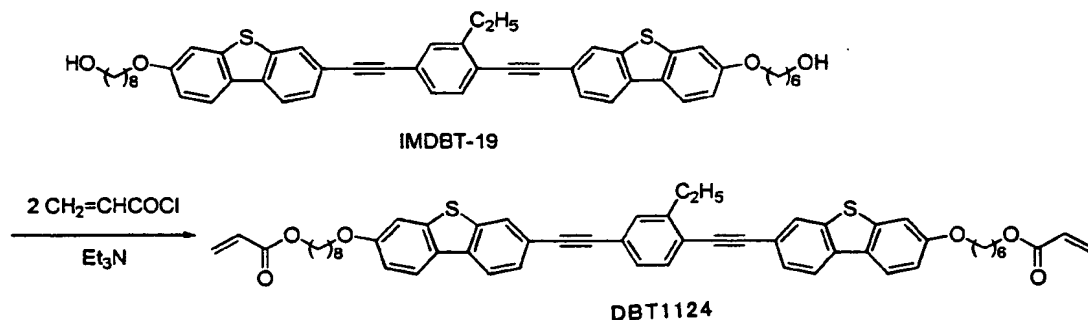
実施例 1

攪拌装置及び温度計を装着したフラスコ内に、窒素雰囲気下で製造例 2 で調製した IMDBT-19 を 0.50 g、1-メチル-2-ピロリドン 20 g 及びトリエチルアミン 0.65 g を仕込み室温で攪拌した。次いで、クロロホルム 10 g にアクリル酸クロリド 0.34 g を溶解した溶液を滴下し、室温で 4 時間攪拌した。原料の消失を TLC にて確認後、酢酸エチル 100 ml 及び水 100 ml を加え、有機層へ抽出した。抽出液を濃縮後、得られた固体をヘキサン/クロロホルム = 2/1 にトリエチルアミン 0.1 質量% を加えたものを移動相とするシリカゲルクロマトグラフィーにより精製し、目的とする化合物 DBT1124 を 0.39 g 得た。得られた DBT1124 の $^1\text{H-NMR}$ スペクトル測定結果、並びに以上の反応式を以下に示す。

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , δ) : 1.17-1.82 (m, 23H), 2.86 (q, 2H, $J=7.5\text{Hz}$), 3.96 (t, 2H, $J=6.5\text{Hz}$), 3.97 (t, 2H, $J=6.4\text{Hz}$), 4.08 (t, 2H, $J=6.8\text{Hz}$), 4.10 (t, 2H, $J=6.7\text{Hz}$), 5.73 (d, 2H, $J=9.4\text{Hz}$), 6.05 (dd, 2H, $J=17.2\text{Hz}, 9.4\text{Hz}$), 6.33 (d, 2H, $J=17.2\text{Hz}$), 6.94-6.98 (m, 2H), 7.28-7.62 (m, 7H), 7.87-7.93 (m, 6H)

【0109】

【化 82】



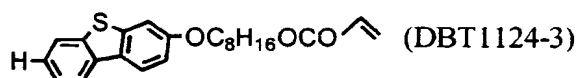
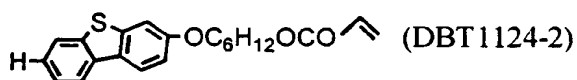
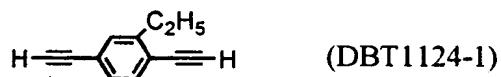
【0110】

得られた DBT1124 について、以下に示すようなパーツに分離し、分子軌道法により HOMO のエネルギー差 ΔE 及び分極率異方性 $\Delta \alpha$ を計算したところ以下のとおりであった。

$$\Delta E = | E_{\text{DBT1124-1}} - (E_{\text{DBT1124-2}} + E_{\text{DBT1124-3}}) / 2 | = 0.74 (\text{eV})$$

$$\Delta \alpha = 976 (\text{A. U.})$$

【化 8 3】



【0 1 1 1】

上記DBT1124の相系列を偏光顕微鏡観察により評価したところ、124℃未満で結晶相を示し、124℃から少なくとも300℃までネマティック相を示した。253℃を超えると等方相を示した。従って、この化合物は、液晶性化合物であることが判った。

また、DBT1124を、ネマティック組成物MJ931381(メルクジャパン社製)に10質量%添加して測定した屈折率異方性 Δn から濃度比で外挿した Δn を求めたところ、0.41と極めて大きいものであった。なお、 Δn はアッペ屈折計で測定し、測定温度は20℃、測定波長は589nmで行った。

【0 1 1 2】

実施例 2

実施例1で調製したDBT1124に、光重合開始剤「イルガキュア651」を3質量%添加し、これをセルギャップ約8 μm の透明ガラスセル(セルはポリイミド薄膜を塗布後ラビング処理し、ラビング方向が平行になるように重ね合わせて作製したもの)に注入した。次いで、このセルを125℃において高圧水銀ランプを用いて1600 mJ/cm^2 の光を照射し、セル内の液晶性モノマーを重合させた。セルを偏光顕微鏡で観察したところ、ネマティック配向が一様に固定化された光学異方体が得られているのが確認できた。

更に同一の液晶性材料(光重合開始剤を含む)を、同様の配向処理を行ったガラ

ス基板をくさび型に組立てたセル(くさび角度は約 1.6 度)に注入し、上記条件で重合を行った。このセルを用いて、ヘリウムネオンレーザーにより「Handbook of Liquid Crystals Vol.2A」(D.Demus, J.Goodby, g.W.Dray, H.W.Spiess, V.Vill 著、WILEY-VCH-Verlag) 129 頁記載の方法で屈折率異方性を測定したところ、20℃において 0.35 ときわめて高い値を示すことが判った。

このように、本発明の液晶性材料を用いることにより、きわめて光学異方性の高い、光学異方体が得られることがわかった。

【0113】

【発明の効果】

本発明の化合物は、分極率異方性が大きく、紫外吸収波長が短く、これを用いた光重合性液晶材料は、屈折率異方性が大きく、その重合物も配向時は大きな屈折率異方性を発現させることができる。従って、例えば、光シャッターや表示素子等に使用できる液晶素子、液晶デバイスに用いられる光学補償板や偏光素子材料、反射板、散乱板、輝度向上フィルム、カラー化機能を有するフィルムを構成する材料として特に有用である。

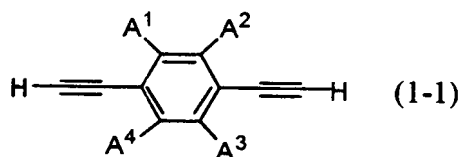
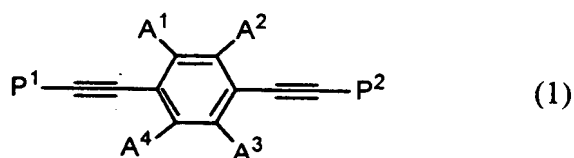
【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 大きい屈折率異方性を有し、他液晶と混合し易く、光安定性に優れ、紫外域の吸収波長が実用上問題ない程度に短い、新規な化合物、光学異方性等を示す重合物、液晶性組成物、光学異方体並びに光学又は液晶素子を提供すること。

【解決手段】 式(1)の化合物であり、分子軌道法計算により得られる、式(1-1)～(1-3)部分の最高被占軌道(HOMO)のエネルギー差 ΔE が0.3電子ボルト以上で、かつ同様に算出した式(1)の分子の分極率異方性 $\Delta\alpha$ が500(原子単位)以上であるフェニルアセチレン構造及び重合性基を有する化合物。

【化1】



($A^1 \sim A^4$: H、F、F置換されていてもよいC1～10のアルキル基又はアルコキシ基、 P^1 、 P^2 : HOMOエネルギーと分極率の条件を満たす構造。但し、 P^1 、 P^2 の少なくとも一方は、(メタ)アクリレート基を末端に有する。)

【選択図】 なし

【書類名】 手続補正書
【提出日】 平成13年 4月16日
【あて先】 特許庁長官殿
【事件の表示】
【出願番号】 特願2001- 37311
【補正をする者】
【識別番号】 000002093
【氏名又は名称】 住友化学工業株式会社

【代理人】
【識別番号】 100081514
【弁理士】
【氏名又は名称】 酒井 一

【手続補正 1】

【補正対象書類名】 特許願
【補正対象項目名】 その他
【補正方法】 変更

【補正の内容】

【その他】 国等の委託研究の成果に係る特許出願（平成11年度新エネルギー・産業技術総合開発機構「エネルギー使用合理化超先端液晶技術開発（超先端電子技術開発促進事業新機能電子材料設計・制御・分析等技術）」再委託研究、産業活力再生特別措置法第30条の適用を受けるもの）

【ブルーフの要否】 要

認定・付加情報

| | |
|---------|---------------|
| 特許出願の番号 | 特願2001-037311 |
| 受付番号 | 50100552966 |
| 書類名 | 手続補正書 |
| 担当官 | 濱谷 よし子 1614 |
| 作成日 | 平成13年 4月24日 |

<認定情報・付加情報>

【補正をする者】

【識別番号】

000002093

【住所又は居所】

大阪府大阪市中心区北浜4丁目5番33号

【氏名又は名称】

住友化学工業株式会社

【代理人】

申請人

【識別番号】

100081514

【住所又は居所】

東京都千代田区麹町5丁目7番地 秀和紀尾井町

TBRビル 酒井・蔵合国際特許事務所

【氏名又は名称】

酒井 一

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [000002093]

1. 変更年月日 1990年 8月28日
[変更理由] 新規登録
住 所 大阪府大阪市中央区北浜4丁目5番33号
氏 名 住友化学工業株式会社